

(19)

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 962 219 A2

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:

08.12.1999 Bulletin 1999/49(51) Int Cl.⁶: **A61K 7/13**(21) Numéro de dépôt: **99401099.9**(22) Date de dépôt: **05.05.1999**

(84) Etats contractants désignés:

**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**

Etats d'extension désignés:

AL LT LV MK RO SI(30) Priorité: **28.05.1998 FR 9806751**(71) Demandeur: **L'OREAL****75008 Paris (FR)**(72) Inventeur: **Rondeau, Christine**
78500 Sartrouville (FR)(74) Mandataire: **Miszputen, Laurent**
L'Oreal,
DPI,
6 rue Sincholle
92585 Clichy Cédex (FR)

(54) **Compositon de teinture directe pour fibres kératiniques avec un colorant direct cationique et un polyol et/ou un éther de polyol**

(57) L'invention concerne une composition de teinture directe pour fibres kératiniques, en particulier pour fibres kératiniques humaines telles que les cheveux comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture exempt d'oxydases ou d'oxydoréductases, au moins un

colorant direct cationique de formule donnée, et qui est caractérisée par le fait qu'elle contient en outre au moins un polyol et/ou un éther de polyol particulier.

L'invention concerne également les procédés et dispositifs de teinture la mettant en oeuvre.

EP 0 962 219 A2

Description

[0001] L'invention concerne une composition de teinture directe pour fibres kératiniques, en particulier pour fibres kératiniques humaines telles que les cheveux comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture exempt d'oxydases ou d'oxydoréductases, au moins un colorant direct cationique de formule donnée, et au moins un polyol et/ou un éther de polyol particulier.

[0002] L'invention a également pour objets les procédés et dispositifs de teinture mettant en oeuvre ladite composition.

[0003] Dans le domaine capillaire, la coloration semi-permanente ou temporaire, ou coloration directe, fait appel à des colorants capables d'apporter à la coloration naturelle des cheveux, une modification de couleur plus ou moins marquée résistant éventuellement à plusieurs shampooings. Ces colorants sont appelés colorants directs; ils peuvent être mis en oeuvre avec ou sans agent oxydant. En présence d'oxydant, le but est d'obtenir une coloration éclaircissante. La coloration éclaircissante est mise en oeuvre en appliquant sur les cheveux le mélange extemporané d'un colorant direct et d'un oxydant et permet notamment d'obtenir, par éclaircissement de la mélanine des cheveux, un effet avantageux tel qu'une couleur unie dans le cas des cheveux gris ou de faire ressortir la couleur dans le cas de cheveux naturellement pigmentés.

[0004] Parmi les colorants directs cationiques disponibles dans le domaine de la teinture des fibres kératiniques notamment humaines, on connaît déjà les composés dont la structure est développée dans le texte qui va suivre; néanmoins, ces colorants conduisent à des colorations qui présentent des caractéristiques encore insuffisantes sur le plan de la tenacité, en terme de résistance aux diverses agressions que peuvent subir les cheveux (lumière, intempéries, shampooings), sur le plan de l'homogénéité de la couleur répartie le long de la fibre ("unisson"), on dit alors que la coloration est trop sélective, et sur le plan de la puissance.

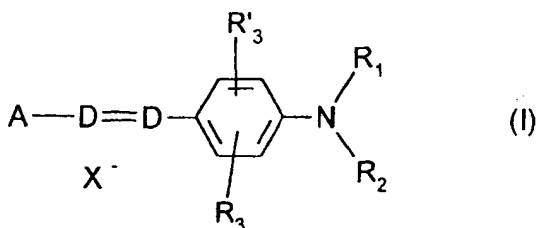
[0005] Or, après d'importantes recherches menées sur la question, la demanderesse vient maintenant de découvrir qu'il est possible d'obtenir de nouvelles compositions pour la teinture directe des fibres kératiniques capables de conduire à des colorations résistant bien aux diverses agressions que peuvent subir les cheveux, plus puissantes et moins sélectives, en associant au moins un polyol et/ou un éther de polyol particulier à au moins un colorant direct cationique connu de l'art antérieur et de formules respectivement définies ci-après.

[0006] Cette découverte est à la base de la présente invention.

[0007] La présente invention a donc pour premier objet une composition pour la teinture directe des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, renfermant dans un milieu approprié pour la teinture, (i) au moins un colorant direct cationique dont la structure répond aux formules suivantes, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre (ii) au moins un polyol et/ou un éther de polyol particulier.

(i) Le colorant direct cationique utilisable selon la présente invention est un composé choisi parmi ceux de formules (I), (II), (III), (III') suivantes :

a) les composés de formule (I) suivante :



dans laquelle :

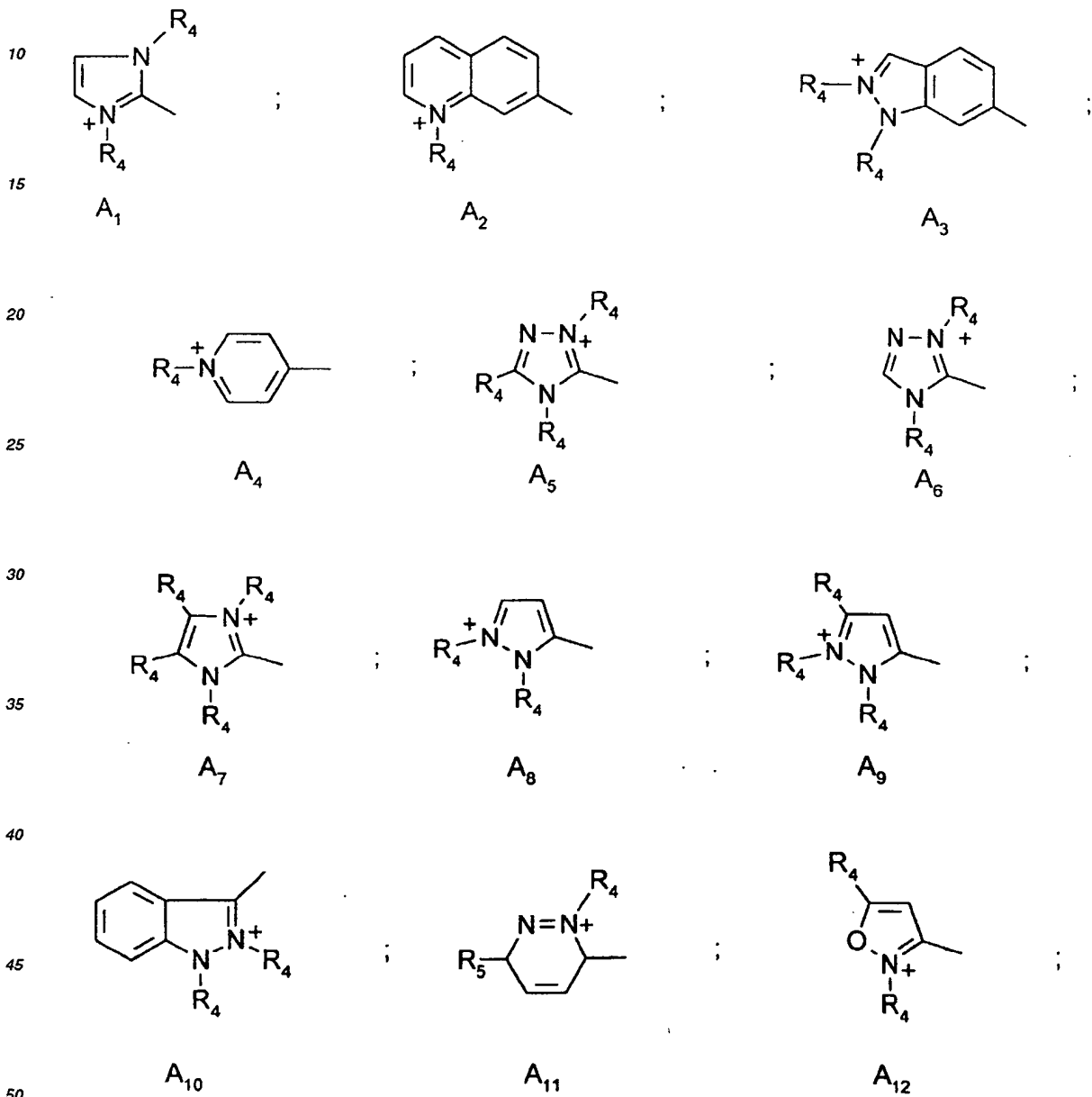
D représente un atome d'azote ou le groupement -CH,

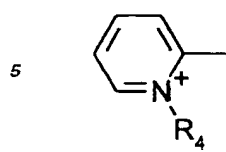
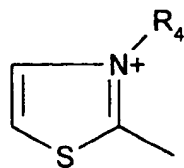
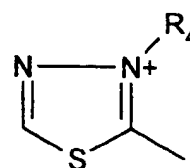
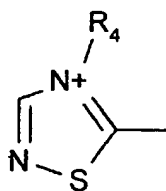
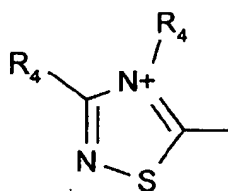
R₁ et R₂, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ; un radical alkyle en C₁-C₄ pouvant être substitué par un radical -CN, -OH ou -NH₂ ou forment avec un atome de carbone du cycle benzénique un hétérocycle éventuellement oxygéné ou azoté, pouvant être substitué par un ou plusieurs radicaux alkyle en C₁-C₄ ; un radical 4'-aminophényle,

R_3 et R'_3 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène choisi parmi le chlore, le brome, l'iode et le fluor, un radical cyano, alkyl en C_1-C_4 , alcoxy en C_1-C_4 ou acétyloxy,

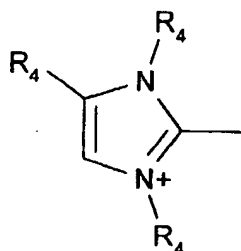
X^- représente un anion de préférence choisi parmi le chlorure, le méthyl sulfate et l'acétate,

A représente un groupement choisi par les structures A1 à A18 suivantes :



A₁₃A₁₄A₁₅A₁₆A₁₇

et

A₁₈

35

40

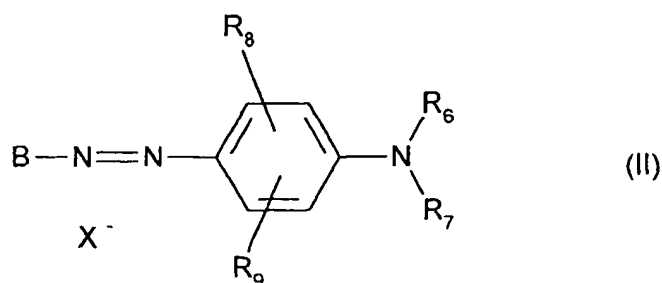
dans lesquelles R₄ représente un radical alkyle en C₁-C₄ pouvant être substitué par un radical hydroxyle et R₅ représente un radical alcoxy en C₁-C₄, sous réserve que lorsque D représente -CH, que A représente A₄ ou A₁₃ et que R₃ est différent d'un radical alcoxy, alors R₁ et R₂ ne désignent pas simultanément un atome d'hydrogène ;

45

b) les composés de formule (II) suivante :

50

55



15 dans laquelle :

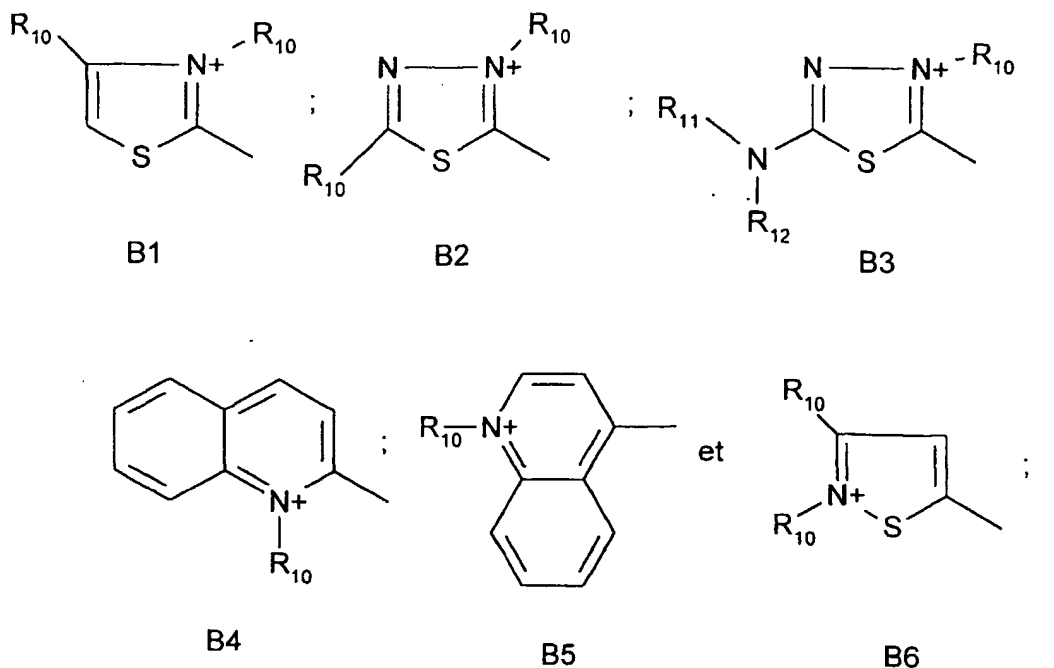
R_6 représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1-C_4 ,

20 R_7 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle pouvant être substitué par un radical -CN ou par un groupement amino, un radical 4'-aminophényle ou forme avec R_6 un hétérocycle éventuellement oxygéné et/ou azoté pouvant être substitué par un radical alkyle en C_1-C_4 ,

25 R_8 et R_9 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel que le brome, le chlore, l'iode ou le fluor, un radical alkyle en C_1-C_4 ou alcoxy en C_1-C_4 , un radical -CN,

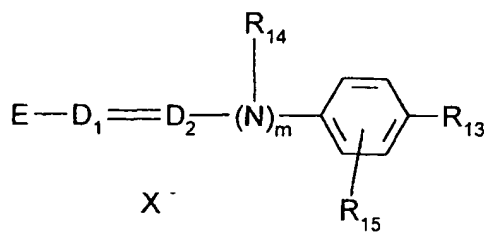
X^- représente un anion de préférence choisi parmi le chlorure, le méthyl sulfate et l'acétate,

B représente un groupement choisi par les structures B1 à B6 suivantes :

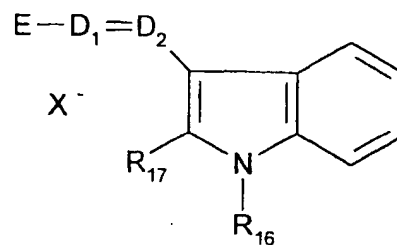


dans lesquelles R_{10} représente un radical alkyle en C_1-C_4 , R_{11} et R_{12} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1-C_4 ;

c) les composés de formules (III) et (III') suivantes :



(III)



(III')

dans lesquelles :

R_{13} représente un atome d'hydrogène, un radical alcoxy en C_1-C_4 , un atome d'halogène tel que le brome, le chlore, l'iode ou le fluor ou un radical amino,

R_{14} représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 ou forme avec un atome de carbone du cycle benzénique un hétérocycle éventuellement oxygéné et/ou substitué par un ou plusieurs groupes alkyle en C_1-C_4 ,

R_{15} représente un atome d'hydrogène ou d'halogène tel que le brome, le chlore, l'iode ou le fluor,

R_{16} et R_{17} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1-C_4 ,

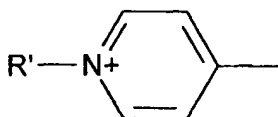
D_1 et D_2 , identiques ou différents, représentent un atome d'azote ou le groupement $-CH$,

$m = 0$ ou 1 ,

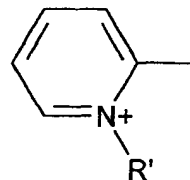
étant entendu que lorsque R_{13} représente un groupement amino non substitué, alors D_1 et D_2 représentent simultanément un groupement $-CH$ et $m = 0$,

X^- représente un anion de préférence choisi parmi le chlorure, le méthyl sulfate et l'acétate,

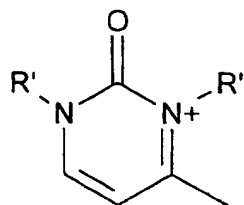
E représente un groupement choisi par les structures E1 à E8 suivantes :



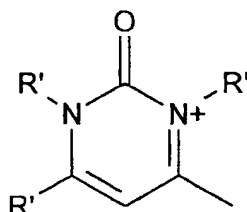
E1



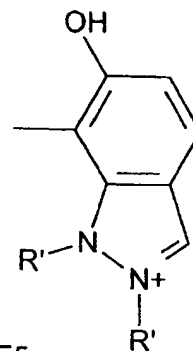
E2



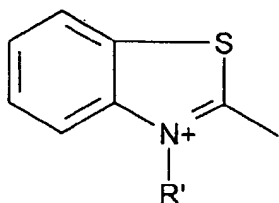
E3



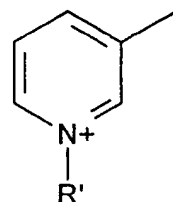
E4



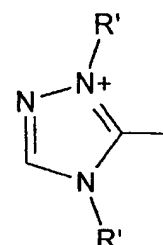
E5



E6



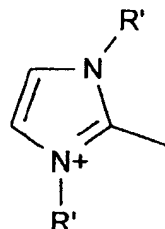
E7



E8

dans lesquelles R' représente un radical alkyle en C₁-C₄ ;
lorsque m = 0 et que D₁ représente un atome d'azote, alors E peut également désigner un groupement
de structure E9 suivante :

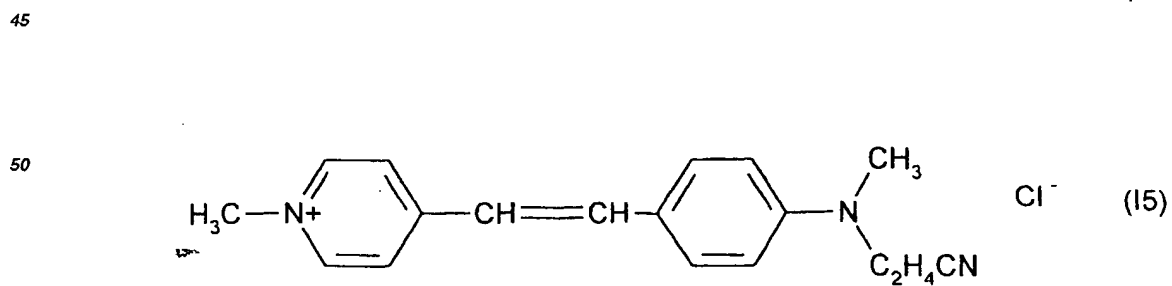
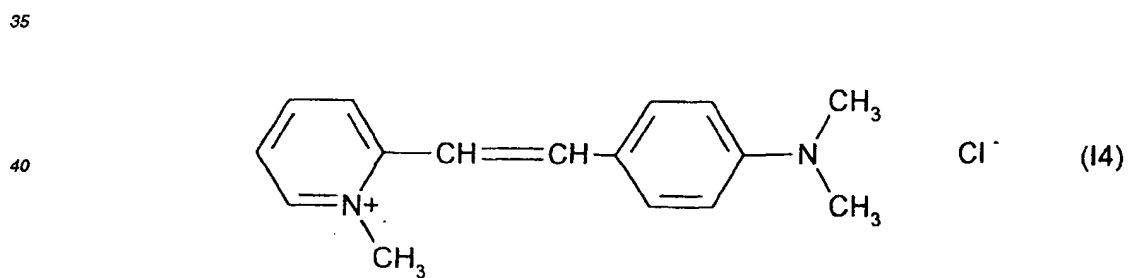
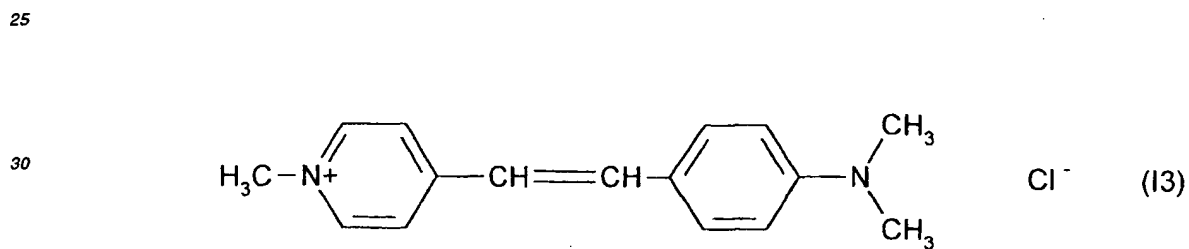
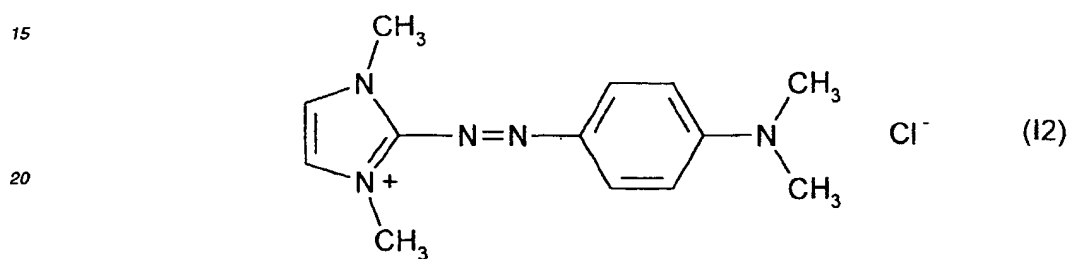
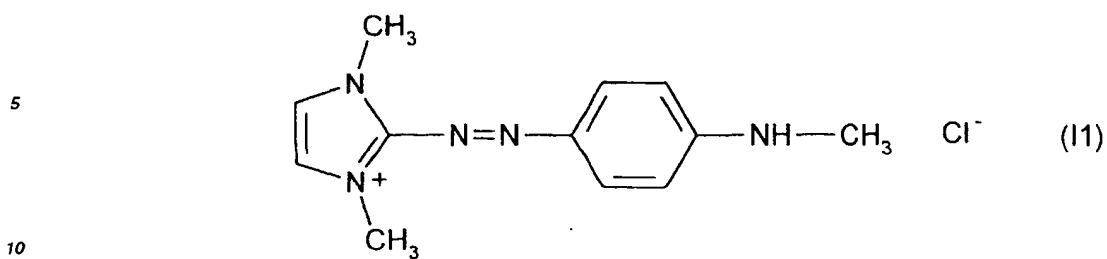
E9

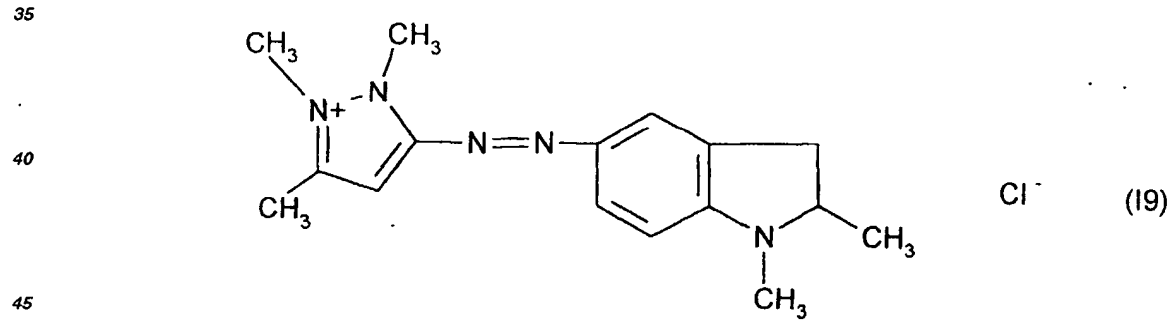
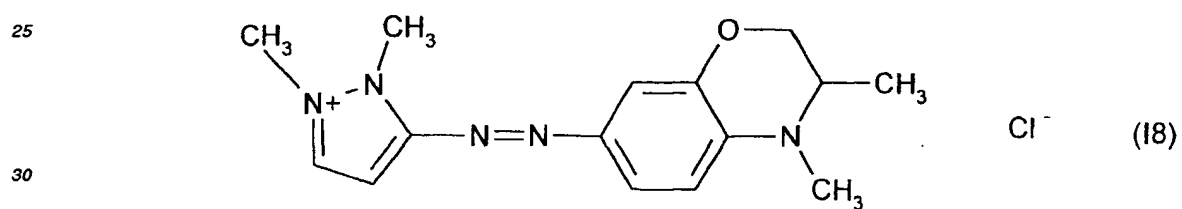
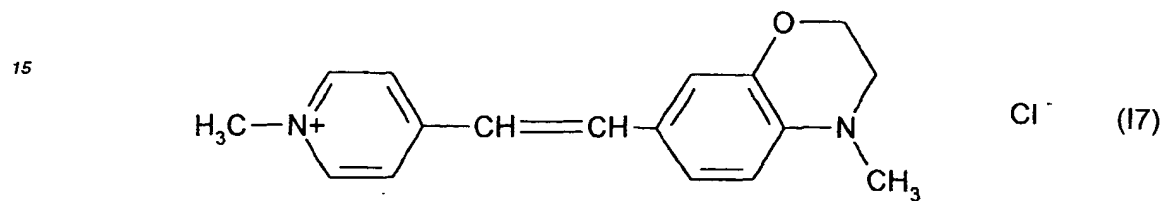
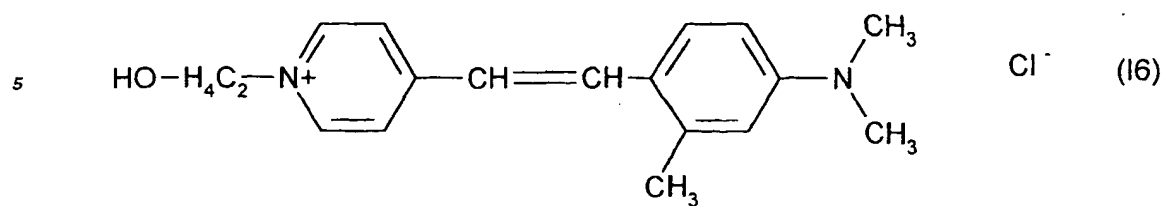


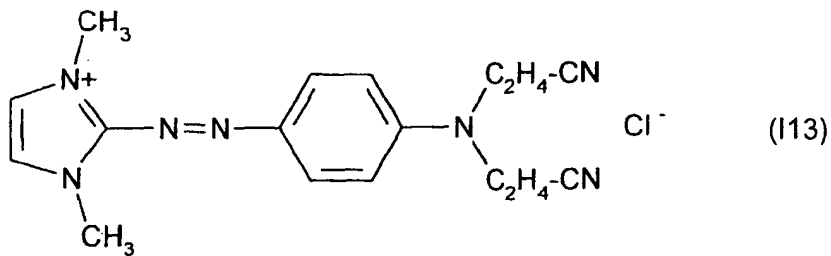
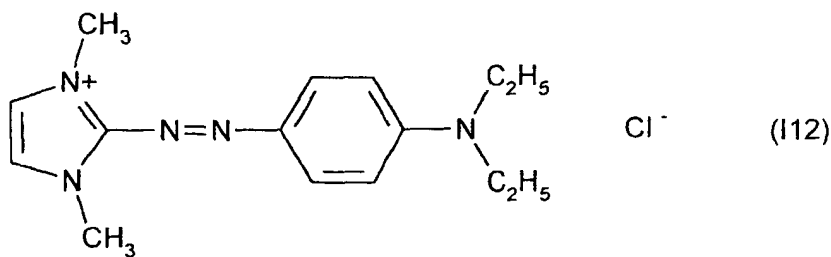
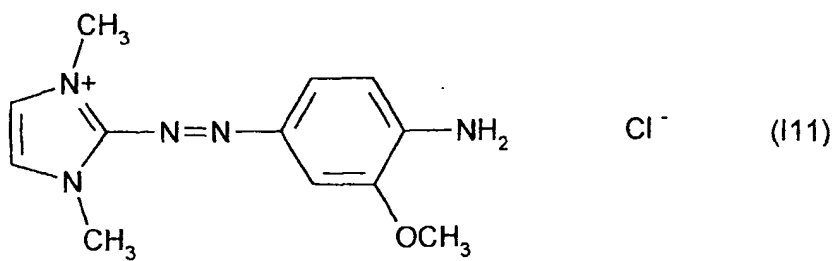
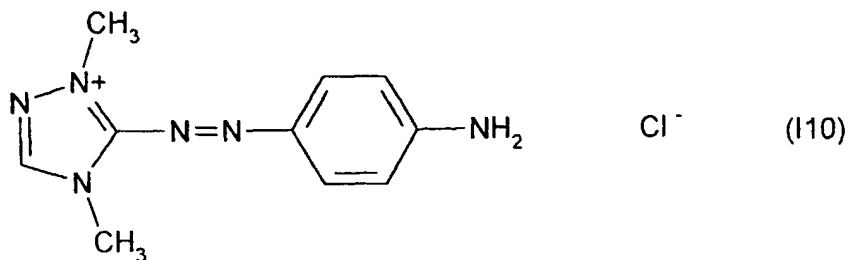
dans laquelle R' représente un radical alkyle en C₁-C₄.

Les colorants directs cationiques de formules (I), (II), (III) et (III') utilisables dans les compositions
tinctoriales conformes à l'invention, sont des composés connus et sont décrits par exemple dans les de-
mandes de brevets WO 95/01772, WO 95/15144 et EP-A-0 714 954.

Parmi les colorants directs cationiques de formule (I) utilisables dans les compositions tinctoriales
conformes à l'invention, on peut plus particulièrement citer les composés répondant aux structures (I1) à
(I54) suivantes :

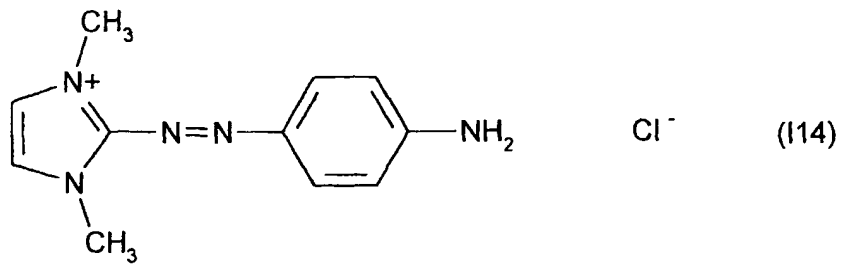






5

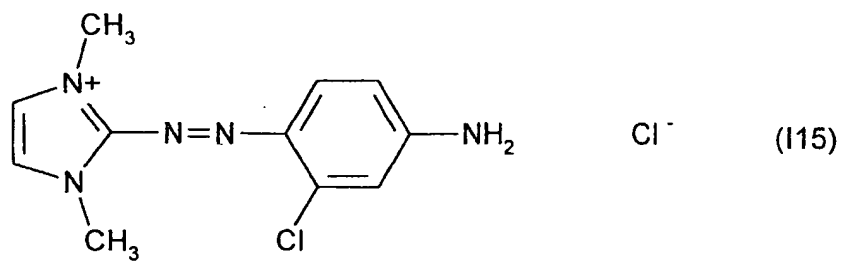
10



15

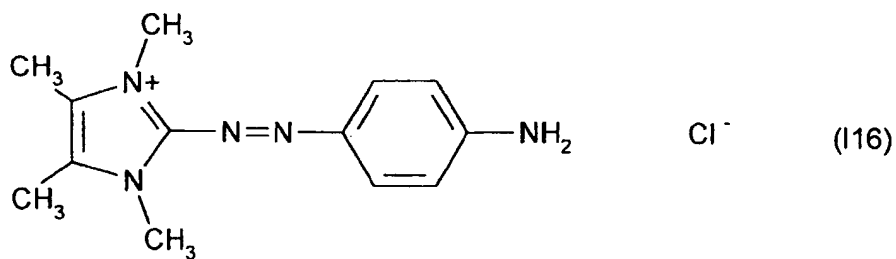
20

25



30

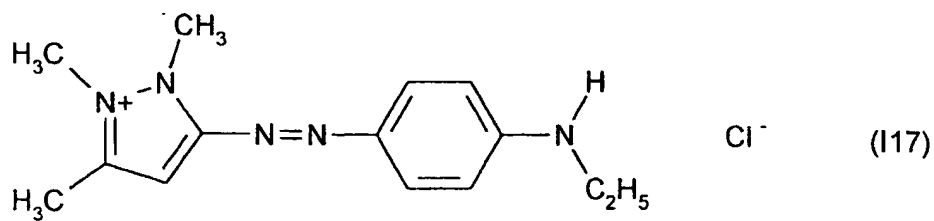
35



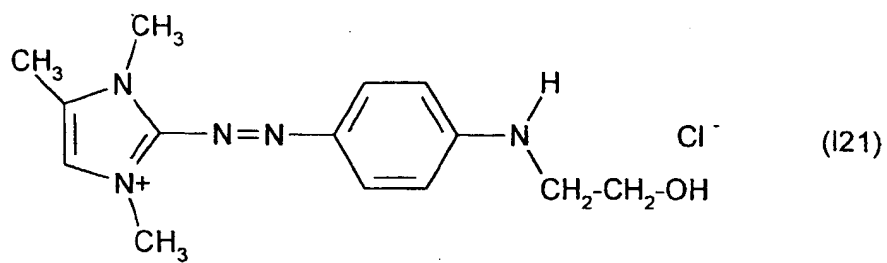
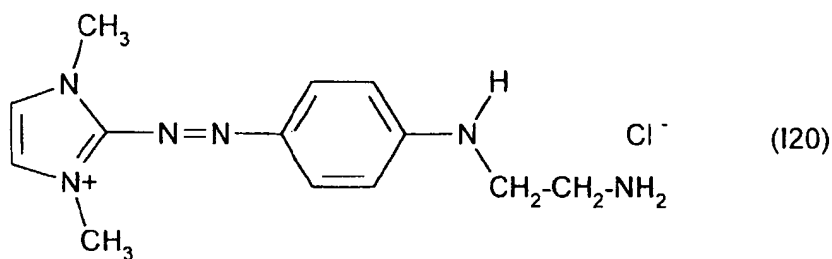
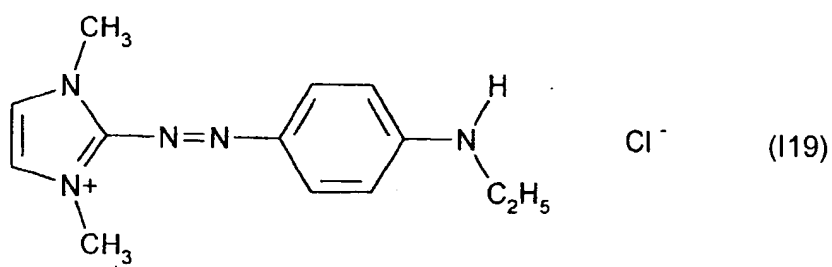
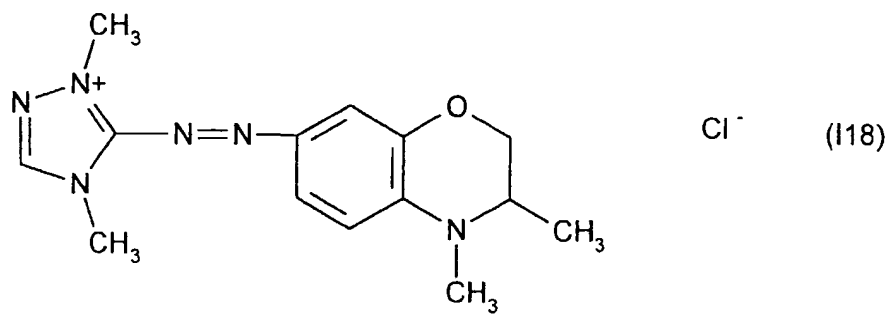
40

45

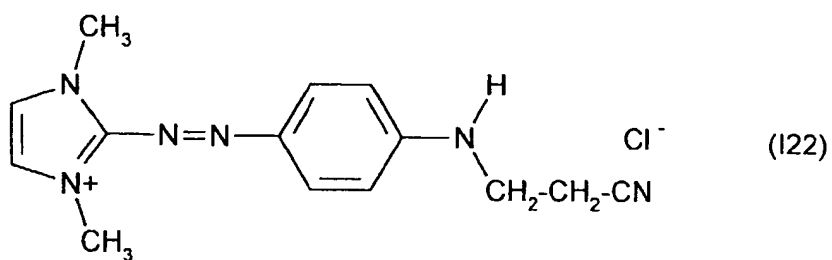
50



55



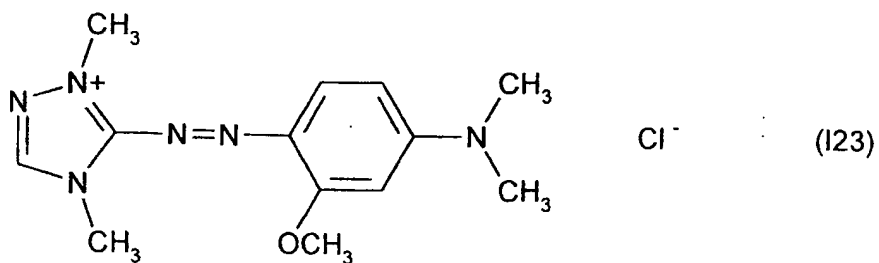
5



10

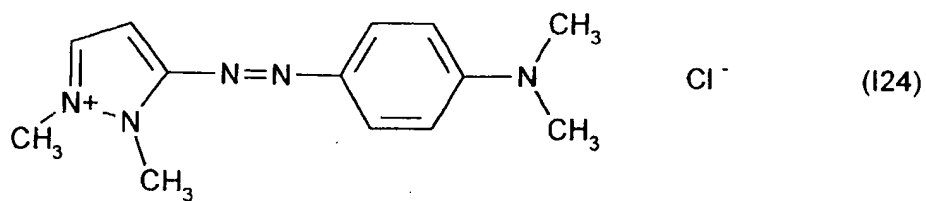
15

20



25

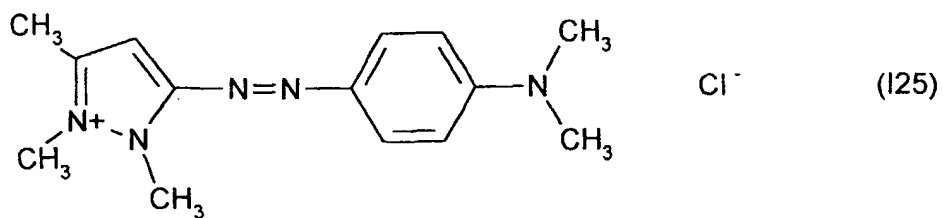
30



35

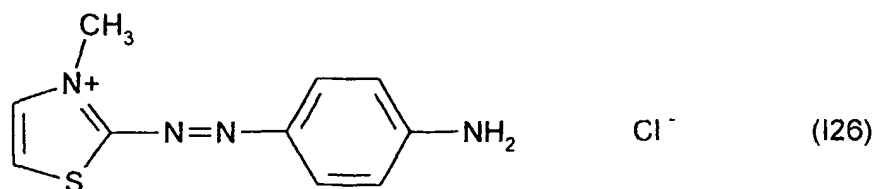
40

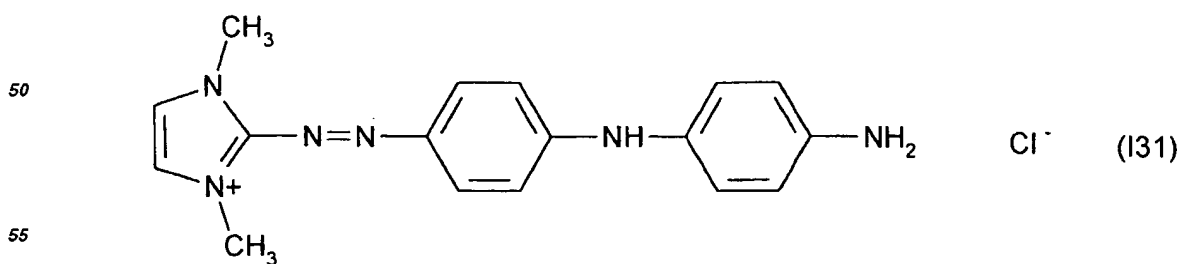
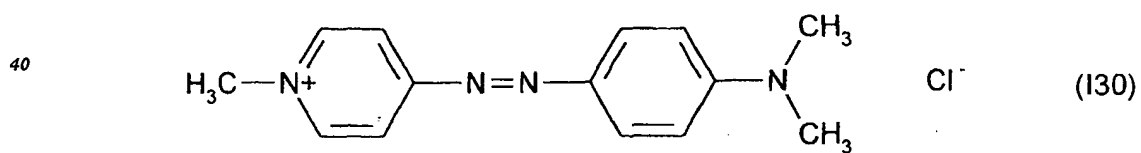
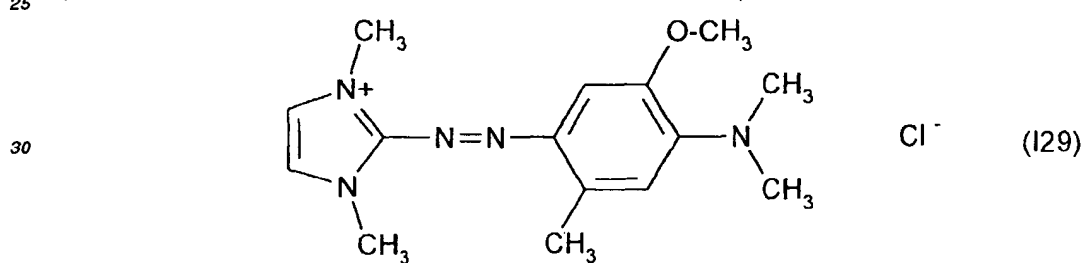
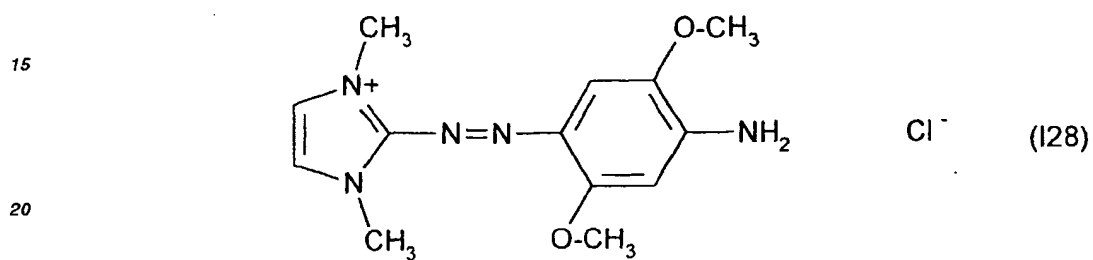
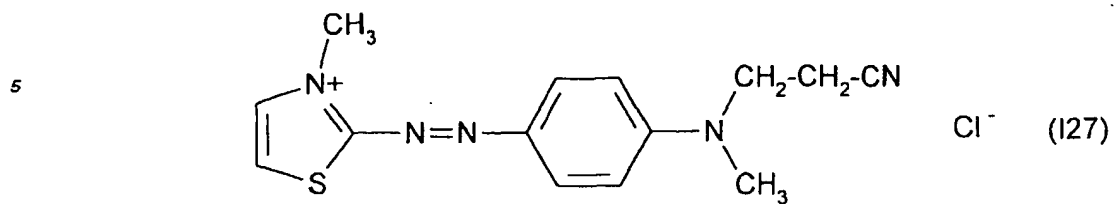
45



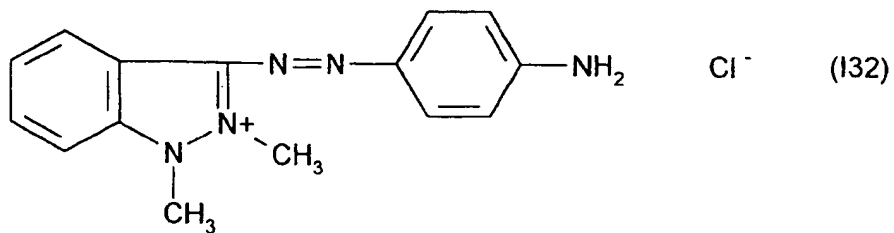
50

55



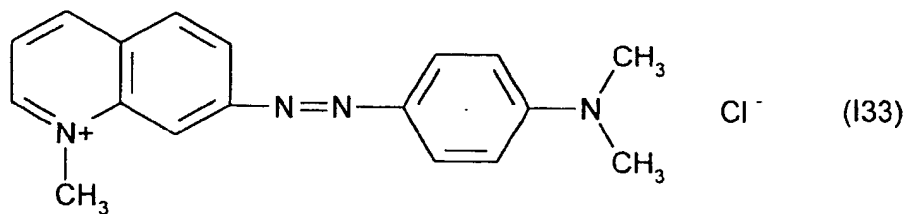


5



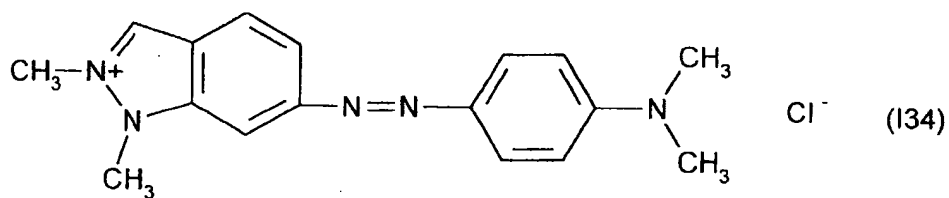
10

15



20

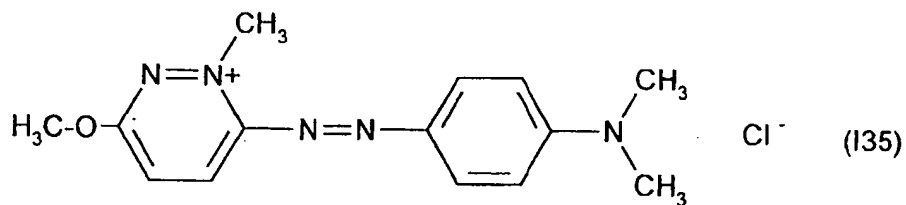
25



30

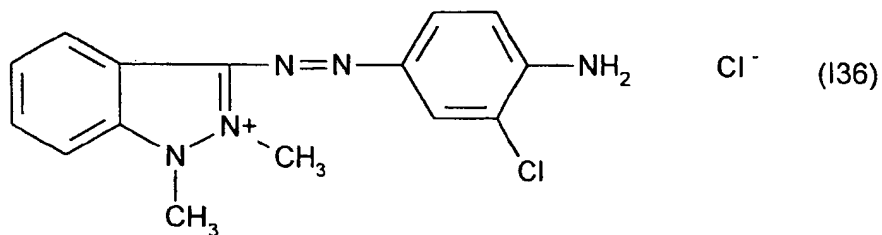
35

40



45

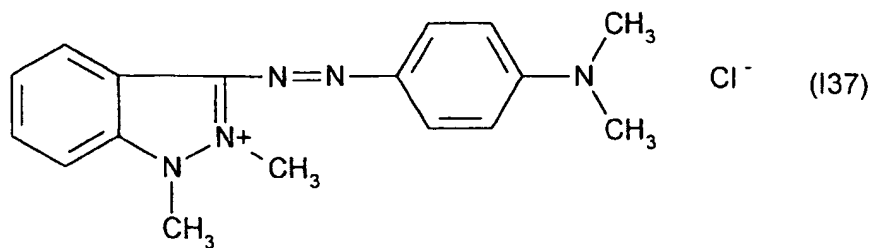
50



55

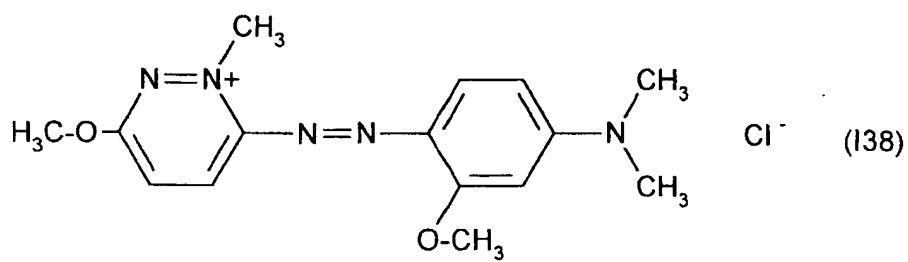
5

10



15

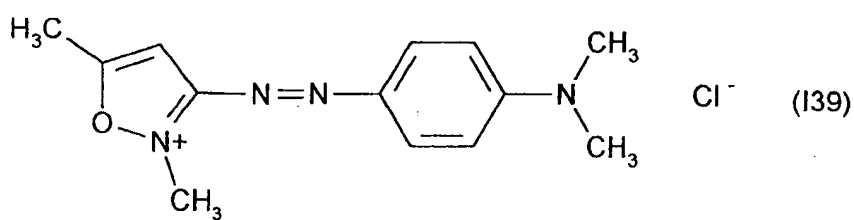
20



25

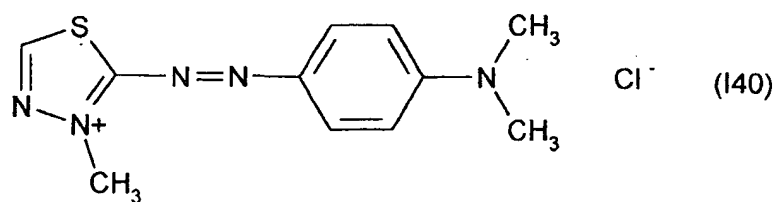
30

35



40

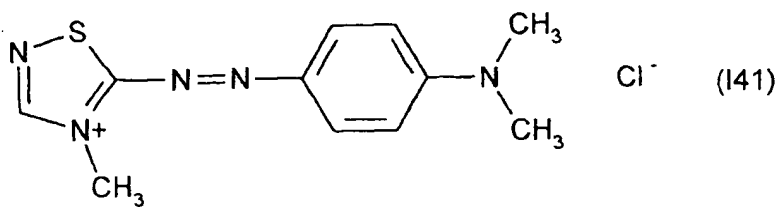
45



50

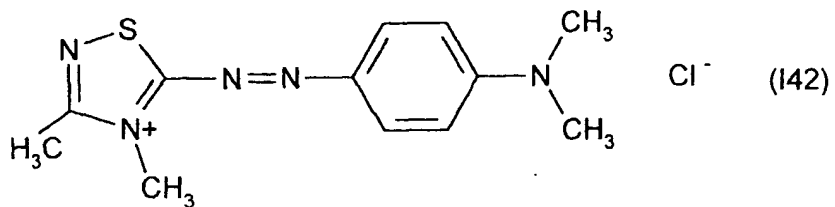
55

5



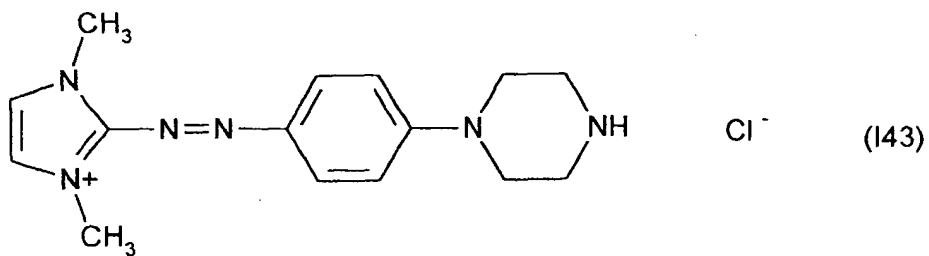
10

15



20

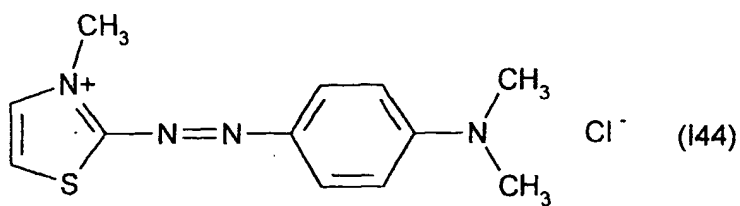
25



30

35

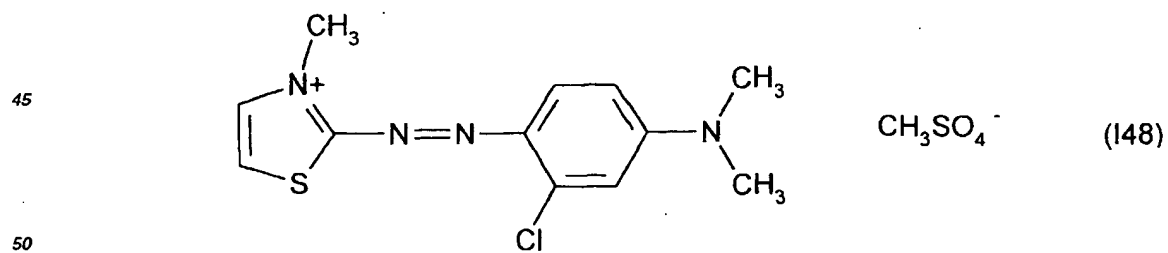
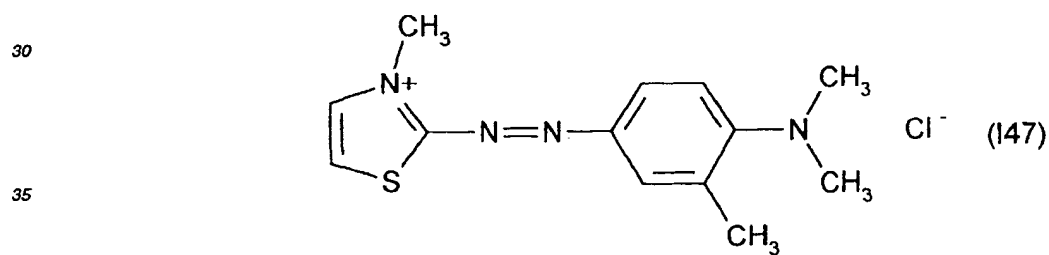
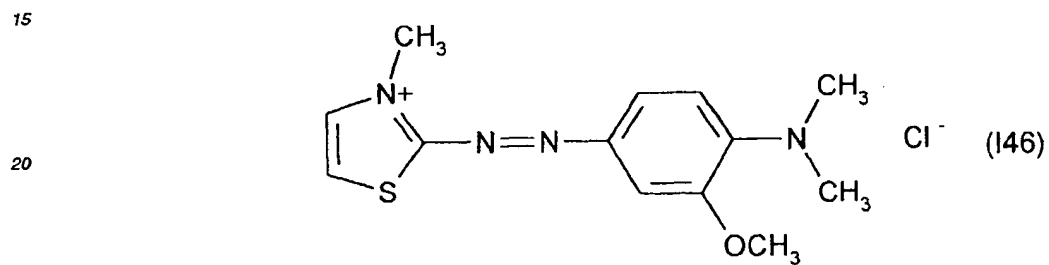
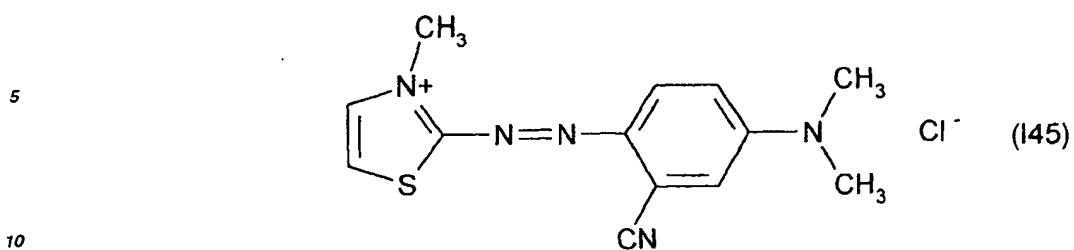
40

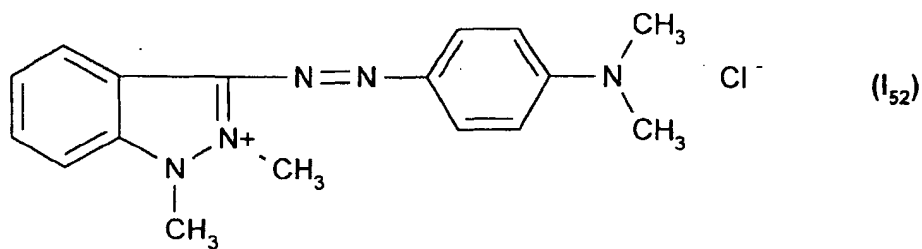
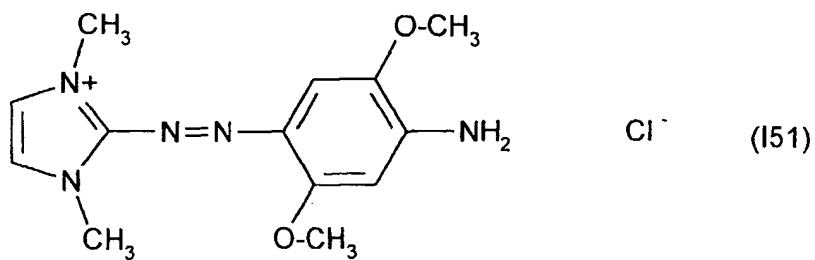
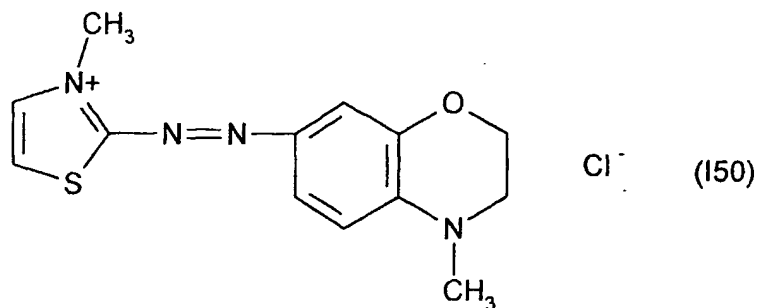
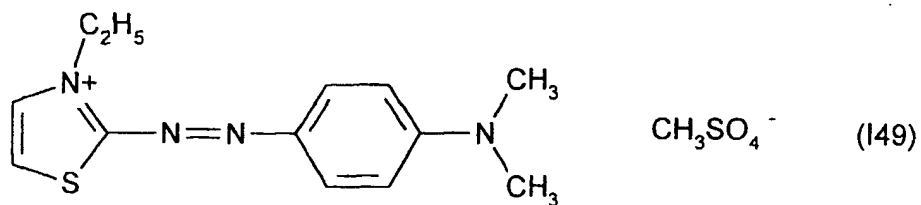


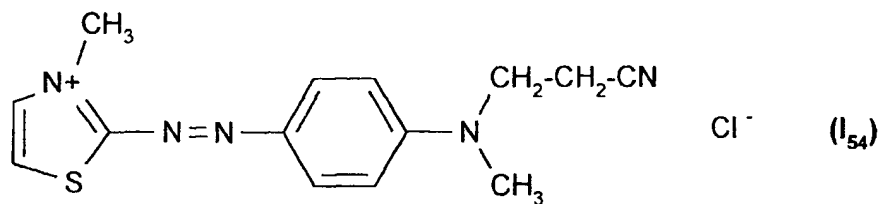
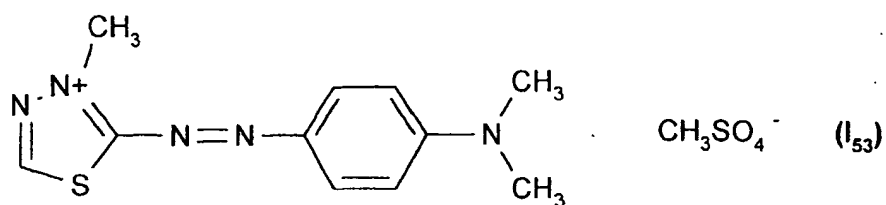
45

50

55



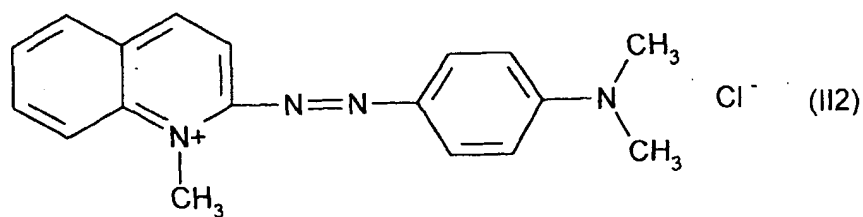
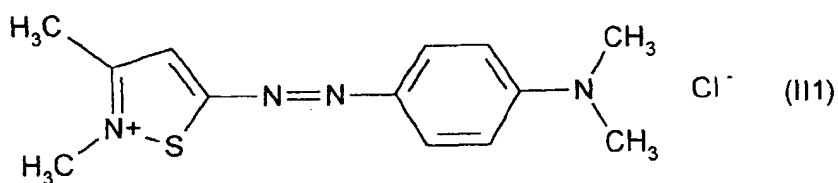


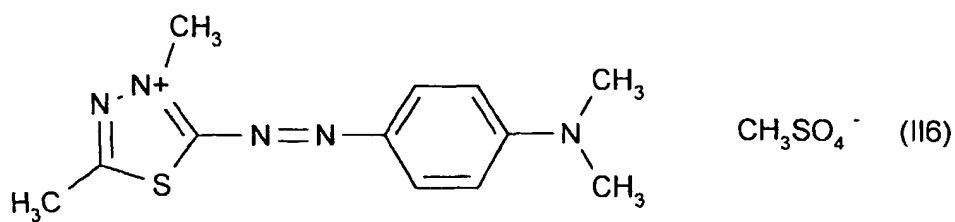
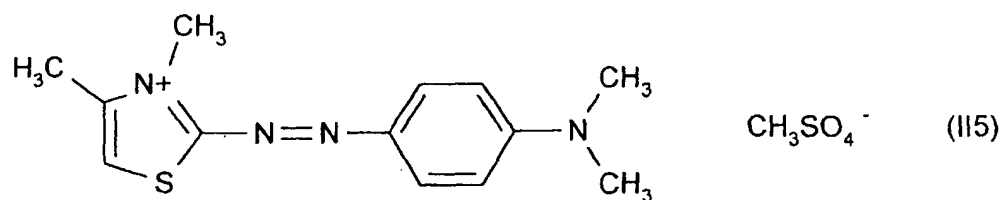
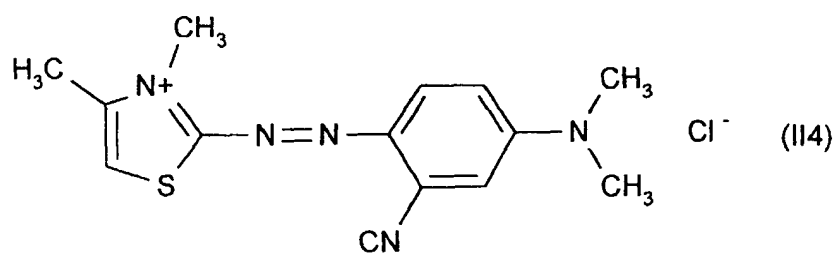
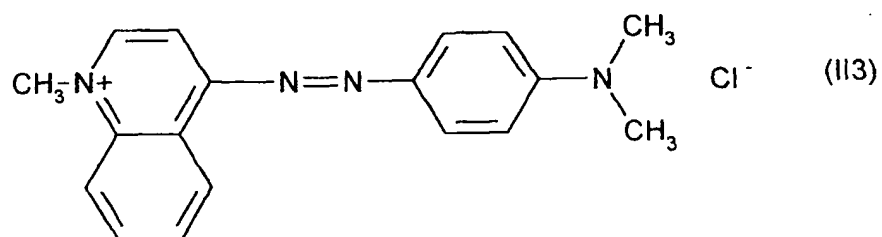


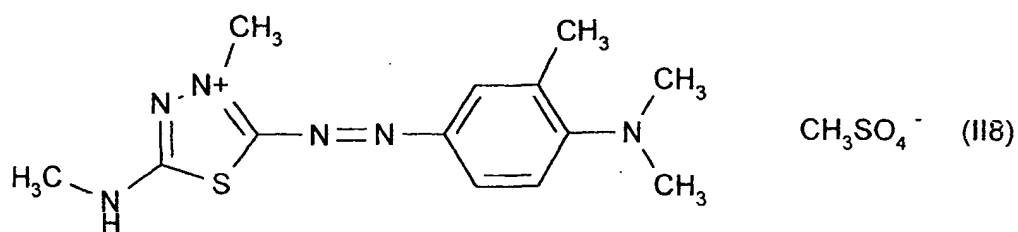
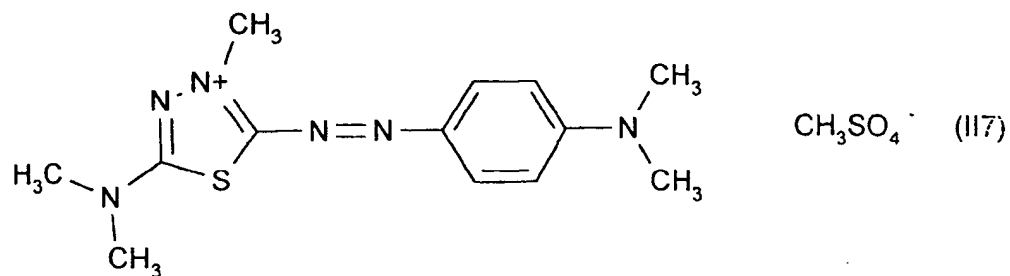
25

Parmi les composés de structures (II) à (154) décrits ci-dessus, on préfère tout particulièrement les composés répondant aux structures (I1), (I2), (I14) et (I31).

Parmi les colorants directs cationiques de formule (II) utilisables dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut plus particulièrement citer les composés répondant aux structures (I11) à (I19) suivantes :

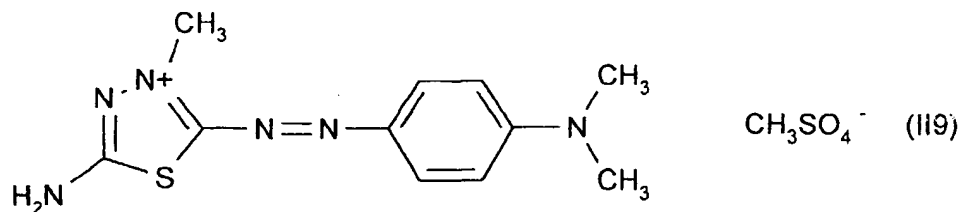






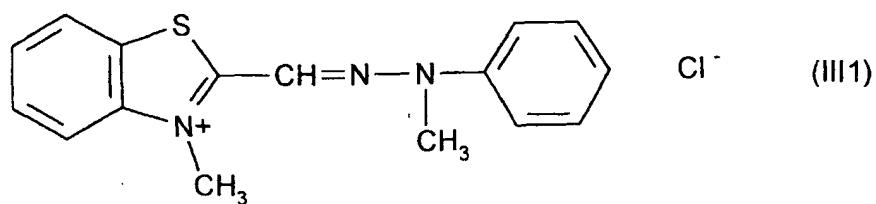
25

et



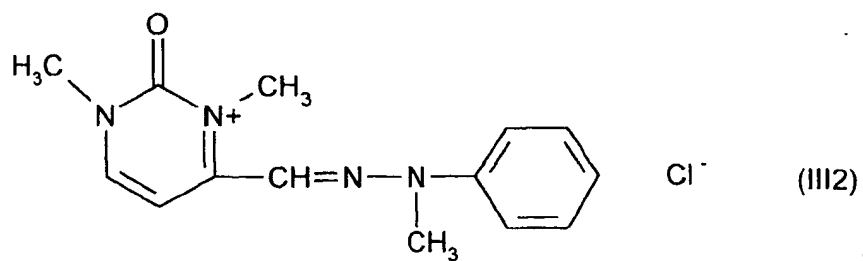
40

Parmi les colorants directs cationiques de formule (III), utilisables dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut plus particulièrement citer les composés répondant aux structures (III1) à (III18) suivantes :



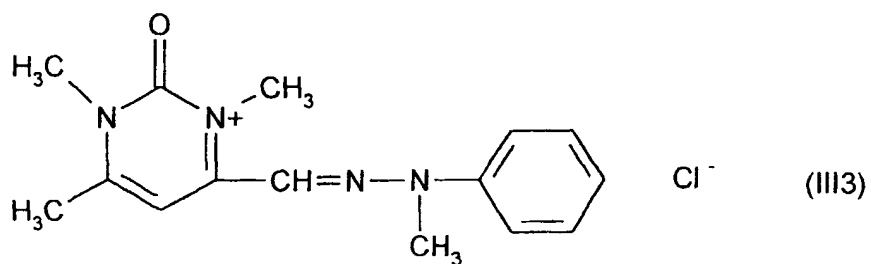
5

10



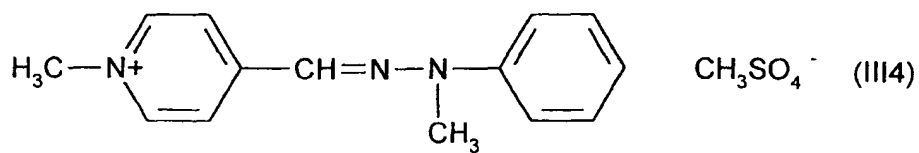
15

20



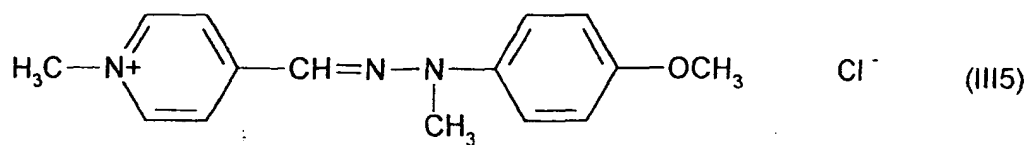
25

30



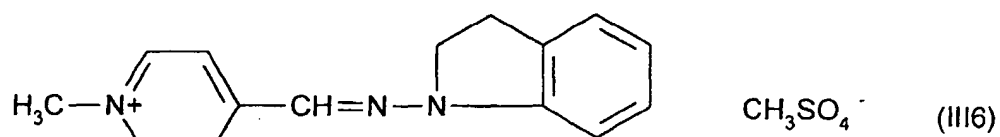
35

40

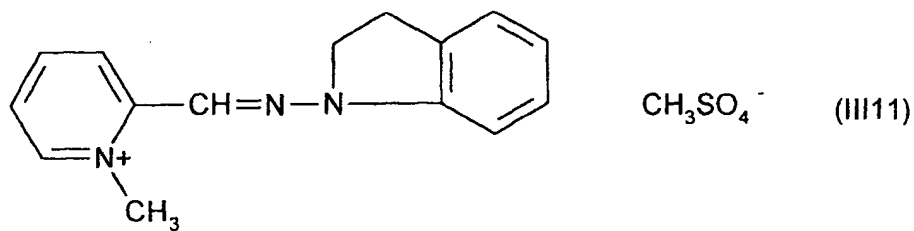
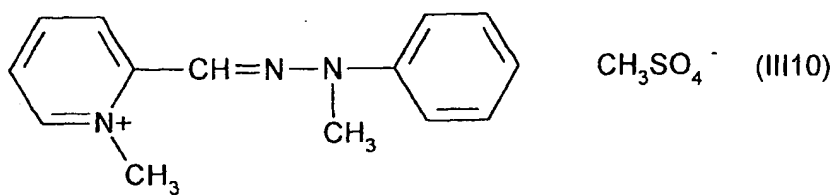
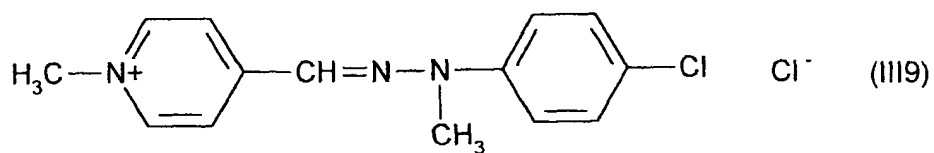
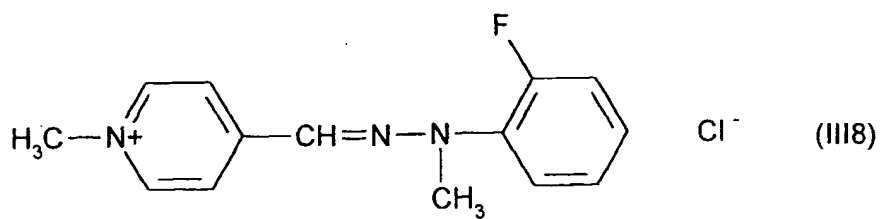
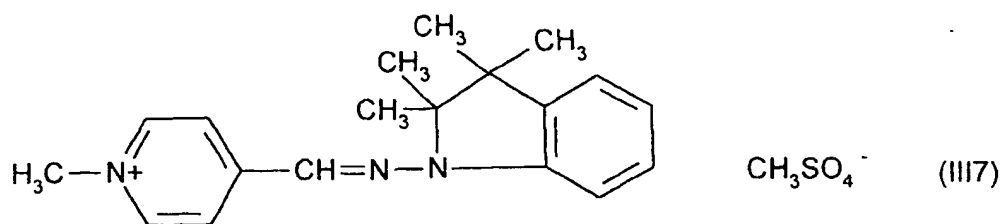


45

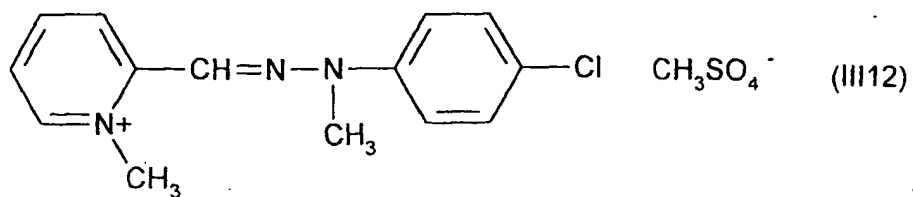
50



55

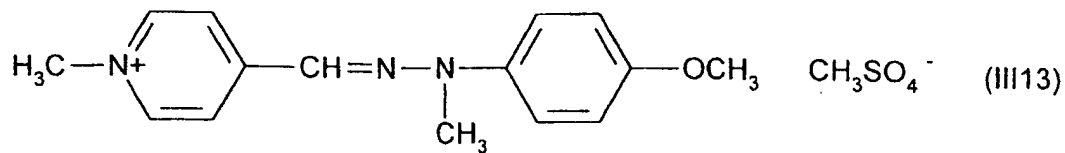


5



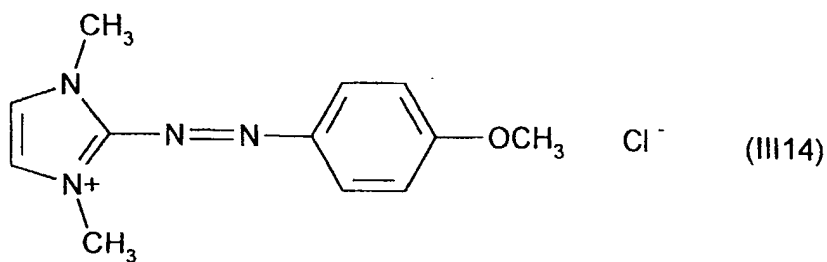
10

15



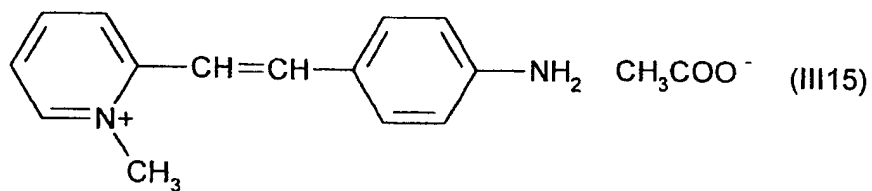
20

25



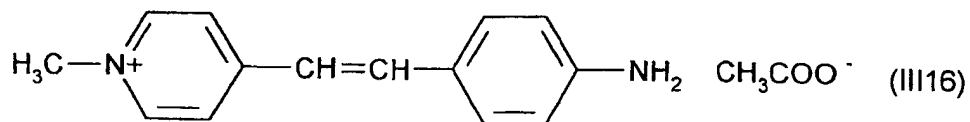
30

35



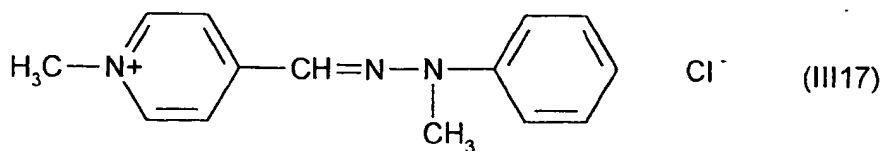
40

45

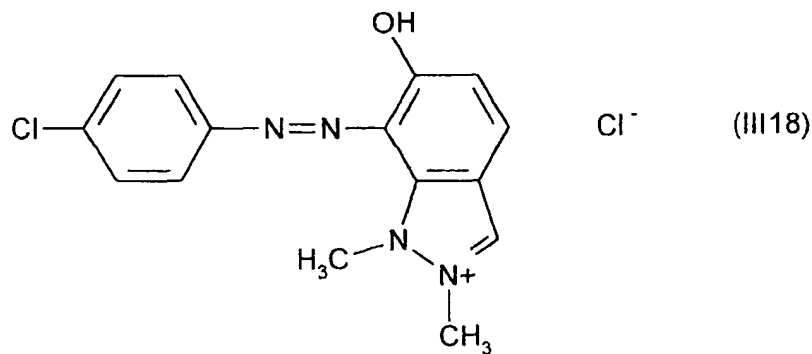


50

55

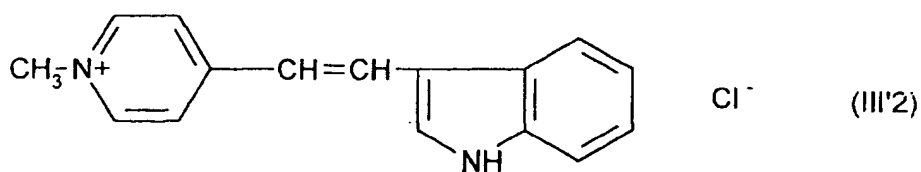
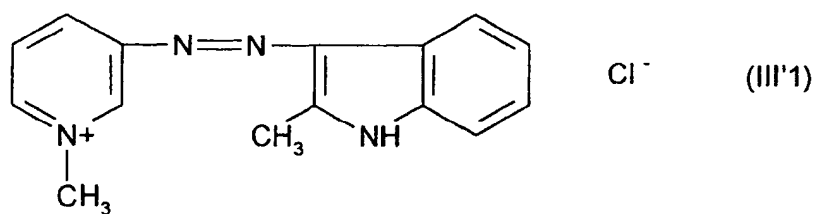


10 et

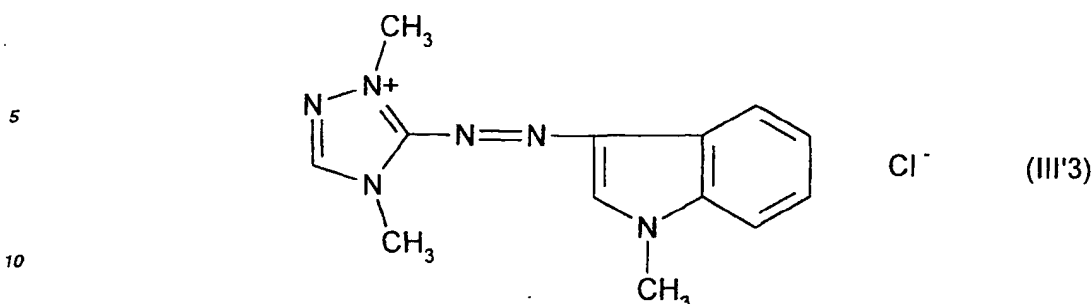


25 Parmi les composés particuliers de structures (III'1) à (III'18) décrits ci-dessus, on préfère tout particulièrement les composés répondant aux structures (III'4), (III'5) et (III'13).

30 Parmi les colorants directs cationiques de formule (III'), utilisables dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut plus particulièrement citer les composés répondant aux structures (III'1) à (III'3) suivantes :



50 et



15 Le ou les colorants directs cationiques utilisés selon l'invention, représentent de préférence de 0,001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale et encore plus préférentiellement de 0,005 à 5 % en poids environ de ce poids.

20 (ii) Par polyol, on désigne au sens de l'invention, un composé de type alkyle, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, portant au moins deux fonctions - OH sur la chaîne alkyle, ainsi que les polymères (polyéthers) de ces composés alkyle polyhydroxylés.

De préférence, le composé alkyle comporte de 2 à 12 atomes de carbone, et encore plus préférentiellement de 2 à 9.

25 **[0008]** Les polyols utilisés selon l'invention peuvent être choisis notamment parmi les polyols en C₂-C₉, ainsi que les polyalkylèneglycols tels que plus particulièrement les polyéthylèneglycols et les polypropylèneglycols.

Parmi les polyols en C₂-C₉, on peut citer notamment la glycérine, le propylèneglycol, le 1,3-propanediol, le 2-butène-1,4-diol, le pentane-1,5-diol, le 2,2-diméthyl-propane-1,3-diol, le 3-méthyl-pentane-1,5-diol, le pentane-1,2-diol, le 2,2,4-triméthyl-pentane-1,3-diol, le 2-méthyl-propane-1,3-diol, l'hexylèneglycol, le 1,3-butylèneglycol, le dipropylèneglycol, le diéthylèneglycol, le triéthylèneglycol.

30 **[0009]** Les éthers de polyols particuliers selon l'invention sont choisis parmi les éthers aliphatiques en C₁-C₈ de polyols en C₃-C₉ et les éthers aromatiques en C₆-C₈ de polyols en C₂-C₉.

Parmi les éthers aliphatiques en C₁-C₈ de polyols en C₃-C₉, on peut citer notamment le monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther de propylèneglycol, le diméthyléther d'isopropylèneglycol, le monométhyléther et le monoéthyléther du diéthylèneglycol, le monométhyléther de dipropylèneglycol, le monométhyléther de tripropylèneglycol et le diméthyléther de diéthylèneglycol ; parmi les éthers aromatiques en C₆-C₈ de polyols en C₂-C₉, on peut citer notamment le monophényléther d'éthylèneglycol ou le monobenzyléther d'éthylèneglycol, le monophényléther de propylèneglycol, le monobenzyléther de propylèneglycol, le monophényléther de diéthylèneglycol et le monobenzyléther de diéthylèneglycol.

40 **[0010]** Le ou les polyols et/ou le ou les éthers de polyols décrits au sens de l'invention sont présents dans la composition tinctoriale conforme à l'invention dans des proportions généralement comprises entre 0,1 et 40% en poids, et encore plus particulièrement de 0,5 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition.

45 **[0011]** Le milieu approprié pour la teinture (ou support) est généralement constitué par un mélange d'eau et d'au moins un polyol et/ou un éther de polyol tel que défini ci-dessus. Il peut contenir en outre un ou des solvants organiques différents du ou des polyols et/ou du ou des éthers de polyols utilisés conformément à l'invention, pour solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans le milieu. A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcanols en C₁-C₄, tels que l'éthanol et l'isopropanol ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique, les produits analogues et leurs mélanges.

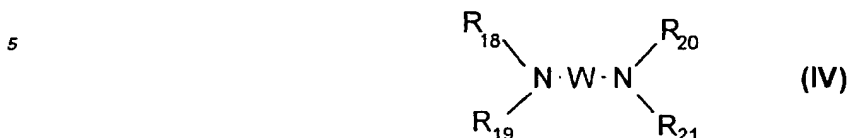
50 **[0012]** Lesdits solvants organiques additionnels peuvent être présents dans des proportions de préférence comprises entre 0,5 et 40 % en poids environ par rapport au poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement entre 1 et 20 % en poids environ.

[0013] Le pH de la composition tinctoriale conforme à l'invention est généralement compris entre 2 et 11 environ, et de préférence entre 5 et 10 environ. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture directe des fibres kératiniques.

55 **[0014]** Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, l'acide sulfurique, les acides carboxyliques comme l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.

[0015] Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de

potassium et les composés de formule (IV) suivante :



10 dans laquelle W est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C₁-C₆; R₁₈, R₁₉, R₂₀ et R₂₁, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₆ ou hydroxyalkyle en C₁-C₆.

15 **[0016]** La composition tinctoriale conforme à l'invention peut contenir, en plus du ou des colorants directs cationiques (i) définis précédemment, un ou plusieurs colorants directs additionnels qui peuvent par exemple être choisis parmi les colorants benzéniques nitrés, les colorants anthraquinoniques, les colorants naphthoquinoniques, les colorants triarylméthaniques, les colorants xanthoniques, les colorants azoïques non cationiques.

20 **[0017]** La composition tinctoriale conforme à l'invention peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture directe des cheveux, tels que des agents antioxydants, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents tensioactifs, des agents filmogènes, des céramides, des agents conservateurs, des agents filtrants, des agents opacifiants.

[0018] Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition de teinture directe conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

25 **[0019]** La composition de teinture directe selon l'invention peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de shampoings, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains. Elle peut être obtenue par mélange extemporané d'une composition, éventuellement pulvérulente, contenant le ou les colorants directs cationiques avec une composition contenant le ou les polyols et/ou le ou les éthers de polyols particuliers.

30 **[0020]** Lorsque l'association du colorant direct cationique (i) et du polyol et/ou de l'éther de polyol selon l'invention (ii) est utilisée dans une composition destinée à la teinture directe éclaircissante, alors la composition tinctoriale conforme à l'invention renferme en outre au moins un agent oxydant différent d'une enzyme telle que les oxydases et les oxydoréductases mais choisi notamment parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates. L'utilisation du peroxyde d'hydrogène est particulièrement préférée.

35 **[0021]** Un autre objet de l'invention est un procédé de teinture directe des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux mettant en oeuvre la composition tinctoriale telle que définie précédemment.

40 **[0022]** Selon une première variante de ce procédé de teinture directe conforme à l'invention, on applique sur les fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie précédemment, pendant un temps suffisant pour développer la coloration désirée, après quoi on rince, on lave éventuellement au shampoing, on rince à nouveau et on sèche.

[0023] Le temps nécessaire au développement de la coloration sur les fibres kératiniques est généralement compris entre 3 et 60 minutes et encore plus précisément 5 et 40 minutes.

45 **[0024]** Selon une deuxième variante de ce procédé de teinture directe conforme à l'invention, on applique sur les fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie précédemment, pendant un temps suffisant pour développer la coloration désirée, sans rinçage final.

50 **[0025]** Selon une autre forme de réalisation particulière de ce procédé de teinture directe, et lorsque la composition tinctoriale conforme à l'invention renferme au moins un agent oxydant, le procédé de teinture comporte une étape préliminaire consistant à stocker sous forme séparée, d'une part, une composition (A) comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant direct cationique tel que défini précédemment et, d'autre part, une composition (B) renfermant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant, puis à procéder à leur mélange au moment de l'emploi avant d'appliquer ce mélange sur les fibres kératiniques, la composition (A) ou la composition (B) contenant au moins un polyol et/ou un éther de polyol tel que défini précédemment.

55 **[0026]** Un autre objet de l'invention est un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture ou tout autre système de conditionnement à plusieurs compartiments dont un premier compartiment renferme la composition (A) telle que définie ci-dessus et un second compartiment renferme la composition (B) telle que définie ci-dessus. Ces dispositifs peuvent être équipés d'un moyen permettant de délivrer sur les cheveux le mélange souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR-2 586 913 au nom de la demanderesse.

[0027] Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant en limiter la portée.

EXEMPLES

5 EXEMPLE 1 :

[0028] On a préparé la composition de teinture suivante :

Colorant direct cationique de formule I(14)	0,2 g
Propylène glycol	10,0 g
2-amino-2-méthyl-propanol q.s pH 9	
Eau déminéralisée q.s.p	100 g
M.A.*: Matière Active	

[0029] La composition ci-dessus a été appliquée pendant 30 minutes sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs. Les mèches de cheveux ont ensuite été rincées, lavées avec un shampoing standard puis séchées.

[0030] Elles ont été teintées dans une nuance orangé puissant.

20 EXEMPLE 2 :

[0031] On a préparé la composition de teinture suivante :

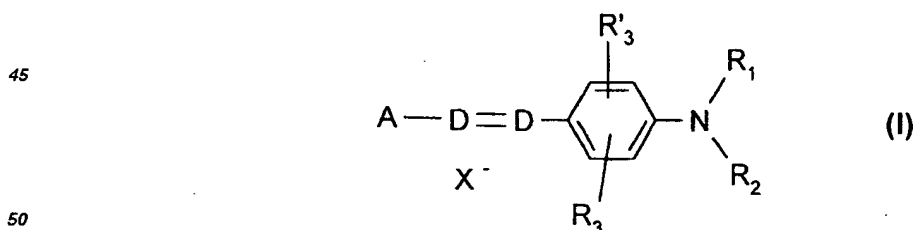
Colorant direct cationique de formule I(14)	0,2 g
Monométhyléther de propylène glycol	10,0 g
2-amino-2-méthyl-propanol q.s pH 9	
Eau déminéralisée q.s.p	100 g
M.A.*: Matière Active	

[0032] La composition ci-dessus a été appliquée pendant 30 minutes sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs. Les mèches de cheveux ont ensuite été rincées, lavées avec un shampoing standard puis séchées.

[0033] Elles ont été teintées dans une nuance rouge puissant.

35 Revendications

1. Composition pour la teinture directe des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux renfermant, dans un milieu approprié pour la teinture exempt d'oxydases ou d'oxydoréductases, (i) au moins un colorant direct cationique de formules suivantes (I), (II), (III), (III') :



formule (I) dans laquelle :

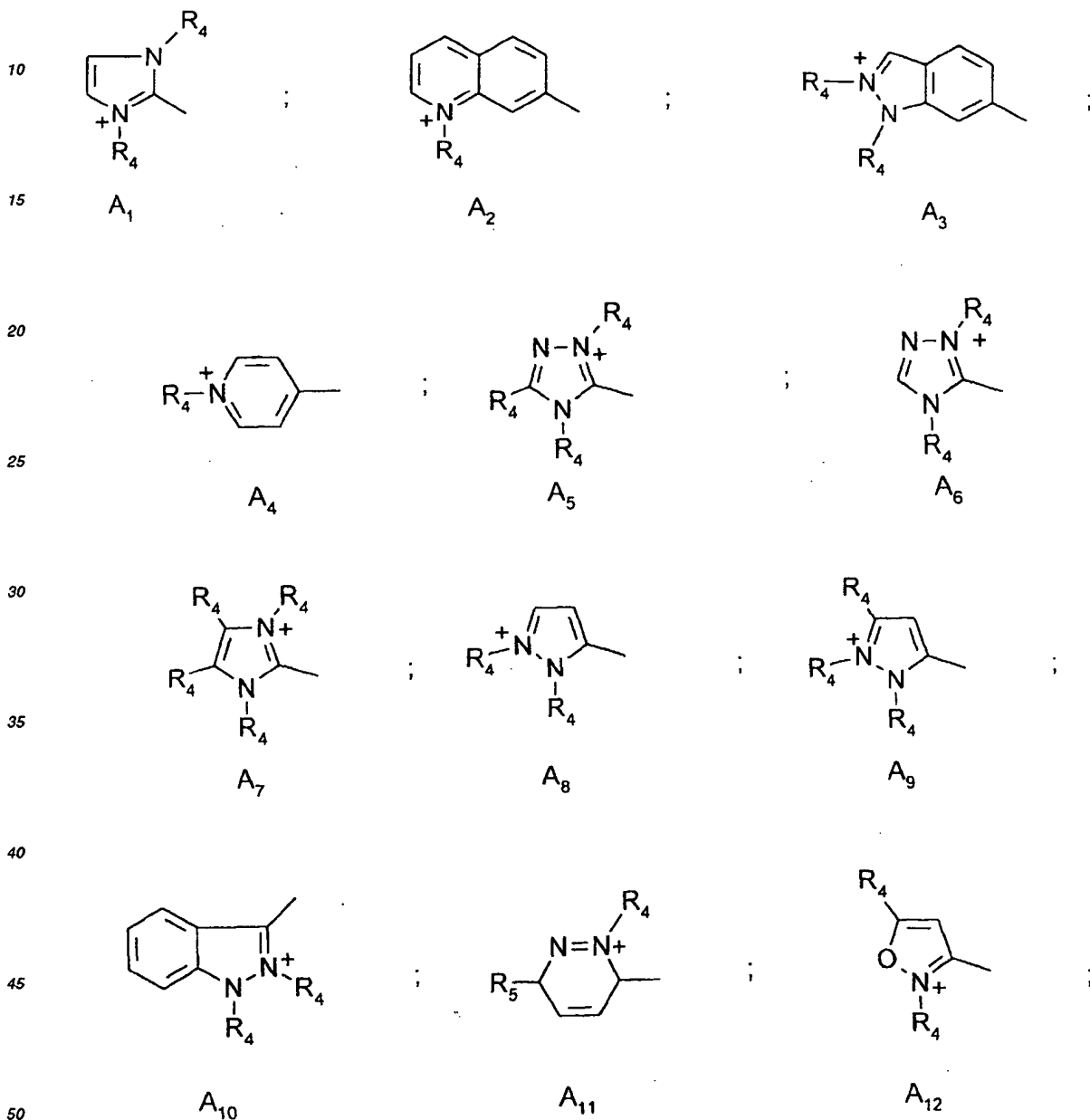
- 55 D représente un atome d'azote ou le groupement -CH,
 R₁ et R₂, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ; un radical alkyle en C₁-C₄ pouvant être substitué par un radical -CN, -OH ou -NH₂ ou forment avec un atome de carbone du cycle benzénique un hétérocycle éventuellement oxygéné ou azoté, pouvant être substitué par un ou plusieurs radicaux alkyle

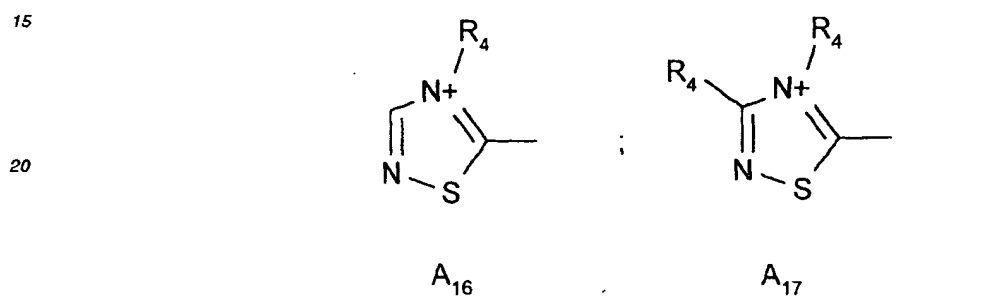
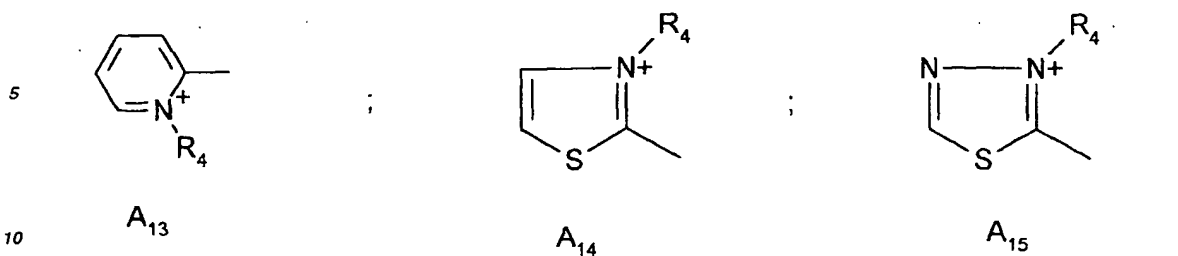
en C₁-C₄ ; un radical 4'-aminophényle,

R₂ et R₃, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène choisi parmi le chlore, le brome, l'iode et le fluor, un radical cyano, alkyl en C₁-C₄ alcoxy en C₁-C₄ ou acétyloxy,

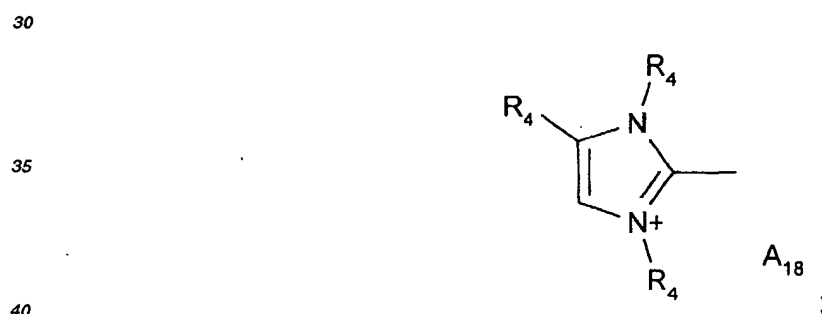
X⁻ représente un anion de préférence choisi parmi le chlorure, le méthyl sulfate et l'acétate,

A représente un groupement choisi par les structures A1 à A18 suivantes :





et

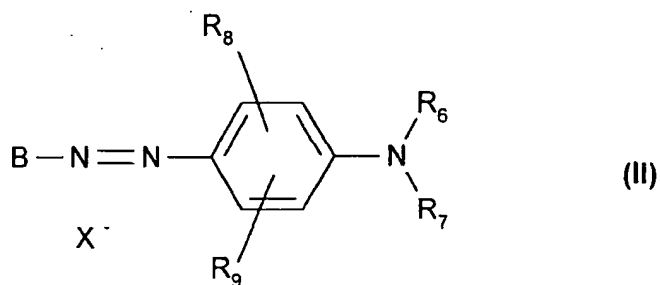


45

dans lesquelles R_4 représente un radical alkyle en C_1-C_4 pouvant être substitué par un radical hydroxyle et R_5 représente un radical alcoxy en C_1-C_4 , sous réserve que lorsque D représente $-CH$, que A représente A_4 ou A_{13} et que R_3 est différent d'un radical alcoxy, alors R_1 et R_2 ne désignent pas simultanément un atome d'hydrogène ;

50

55



15 formule (II) dans laquelle :

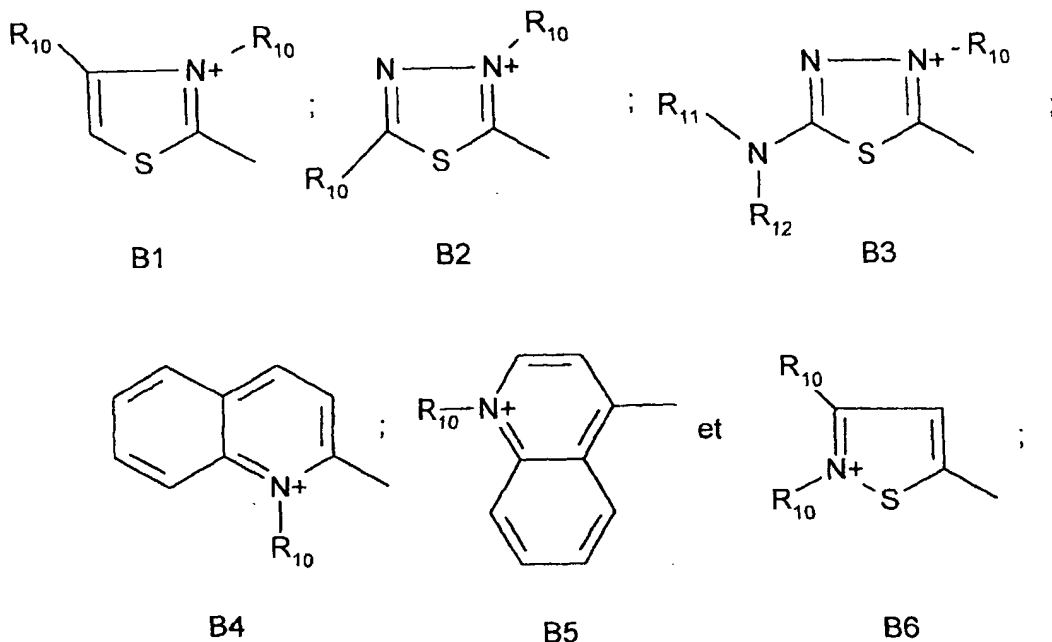
R_6 représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1-C_4 ,

R_7 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle pouvant être substitué par un radical -CN ou par un groupement amino, un radical 4'-aminophényle ou forme avec R_6 un hétérocycle éventuellement oxygéné et/ou azoté pouvant être substitué par un radical alkyle en C_1-C_4 ,

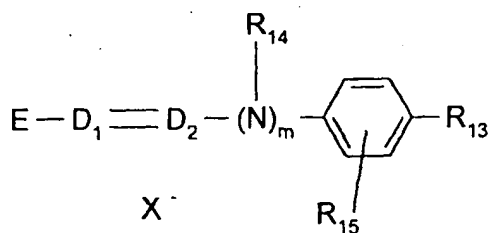
20 R_8 et R_9 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel que le brome, le chlore, l'iode ou le fluor, un radical alkyle en C_1-C_4 ou alcoxy en C_1-C_4 , un radical -CN,

X^- représente un anion de préférence choisi parmi le chlorure, le méthyl sulfate et l'acétate,

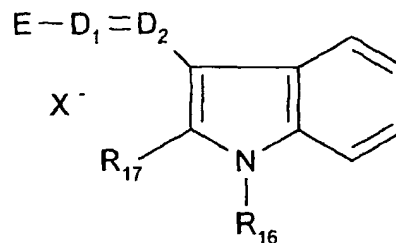
B représente un groupement choisi par les structures B1 à B6 suivantes :



50 dans lesquelles R_{10} représente un radical alkyle en C_1-C_4 , R_{11} et R_{12} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1-C_4 ;



(III)



(III')

formules (III) et (III') dans lesquelles :

R_{13} représente un atome d'hydrogène, un radical alcoxy en C_1-C_4 , un atome d'halogène tel que le brome, le chlore, l'iode ou le fluor ou un radical amino,

R_{14} représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 ou forme avec un atome de carbone du cycle benzénique un hétérocycle éventuellement oxygéné et/ou substitué par un ou plusieurs groupements alkyle en C_1-C_4 ,

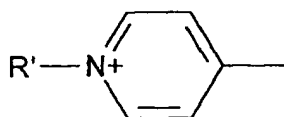
R_{15} représente un atome d'hydrogène ou d'halogène tel que le brome, le chlore, l'iode ou le fluor,

R_{16} et R_{17} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1-C_4 ,

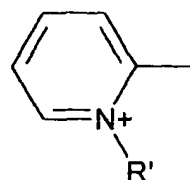
D_1 et D_2 , identiques ou différents, représentent un atome d'azote ou le groupement $-CH$,
 $m = 0$ ou 1 ,

étant entendu que lorsque R_{13} représente un groupement amino non substitué, alors D_1 et D_2 représentent simultanément un groupement $-CH$ et $m = 0$,

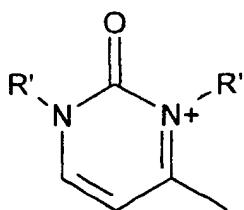
X^- représente un anion de préférence choisi parmi le chlorure, le méthyl sulfate et l'acétate,
 E représente un groupement choisi par les structures E1 à E8 suivantes :



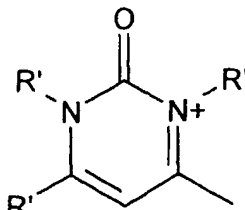
E1



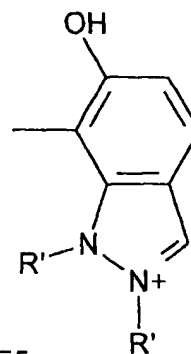
E2



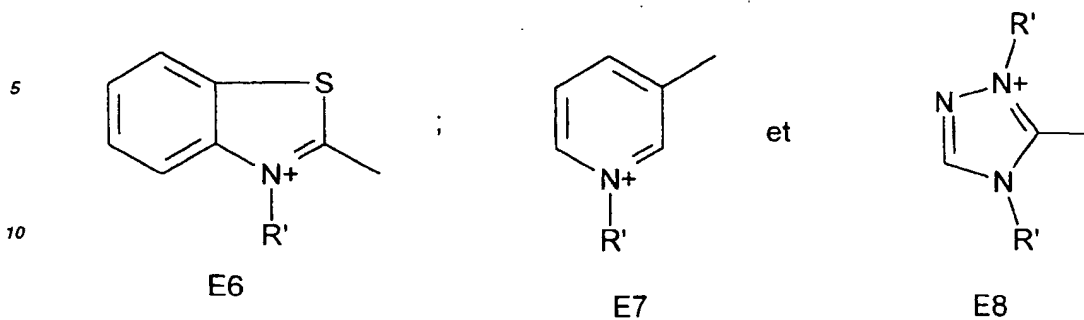
E3



E4

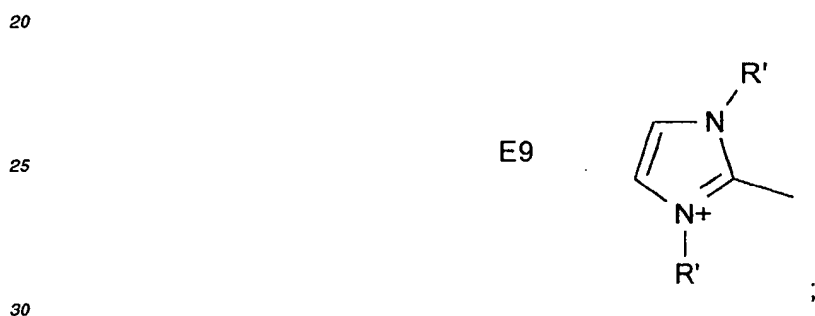


E5



15

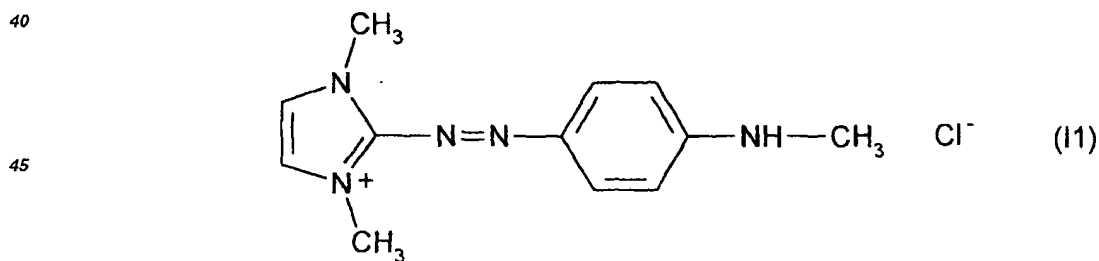
dans lesquelles R' représente un radical alkyle en C₁-C₄ ;
 lorsque m = 0 et que D₁ représente un atome d'azote, alors E peut également désigner un groupement de structure
 E9 suivante :

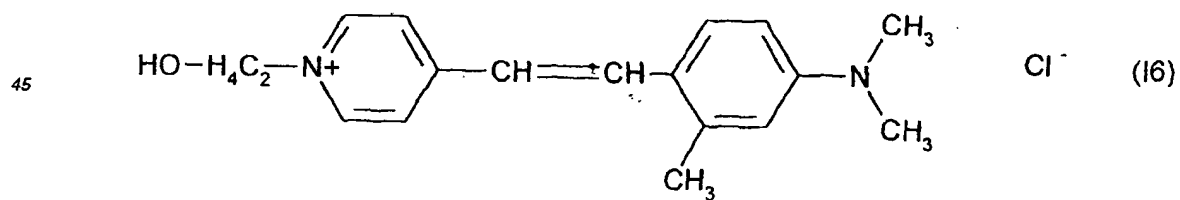
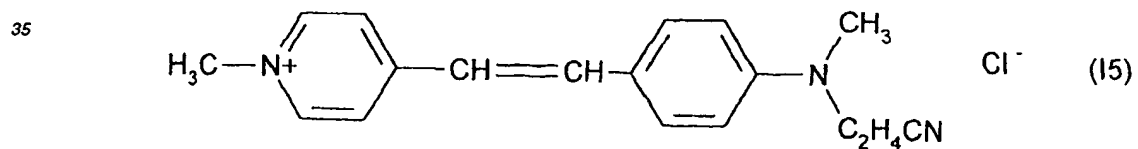
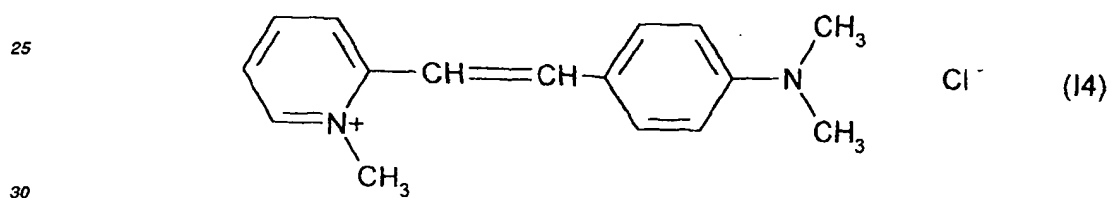
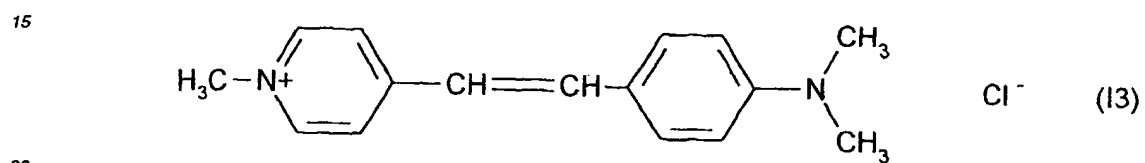
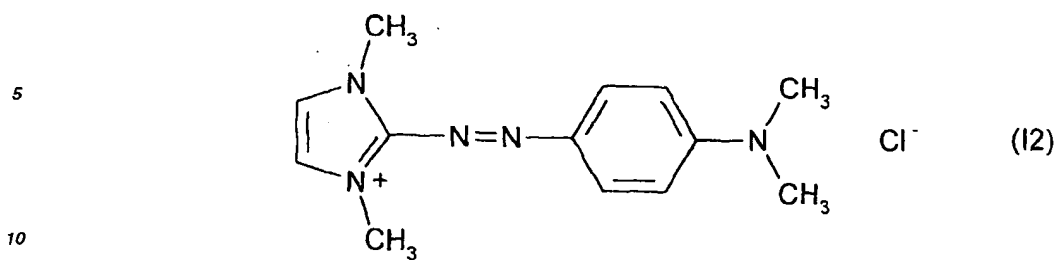


35

dans laquelle R' représente un radical alkyle en C₁-C₄ ;
 ladite composition étant caractérisée par le fait qu'elle contient en outre (II) au moins un polyol et/ou un éther
 aliphatique en C₁-C₈ de polyol en C₃-C₉ et/ou un éther aromatique en C₆-C₈ de polyol en C₂-C₉.

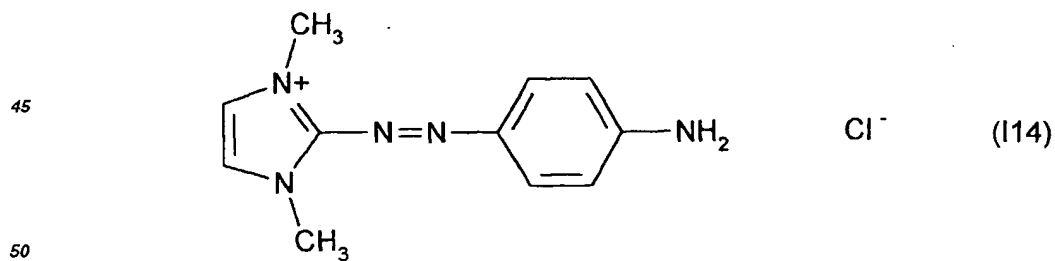
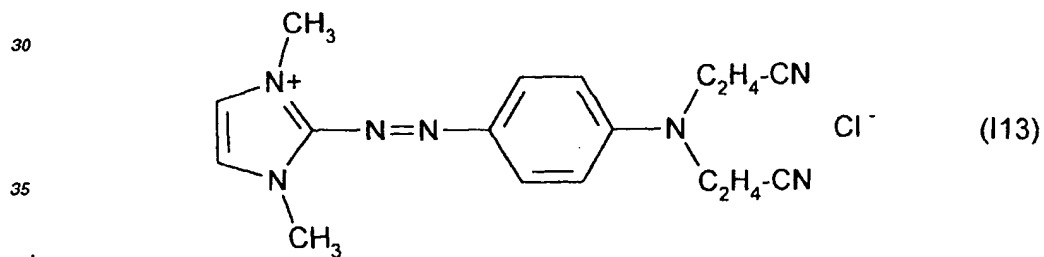
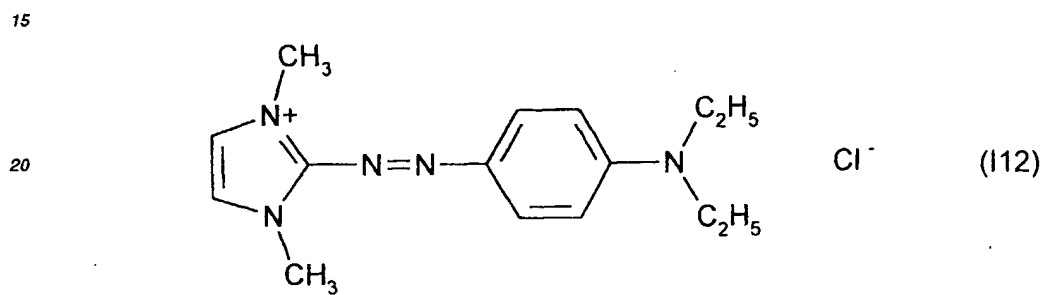
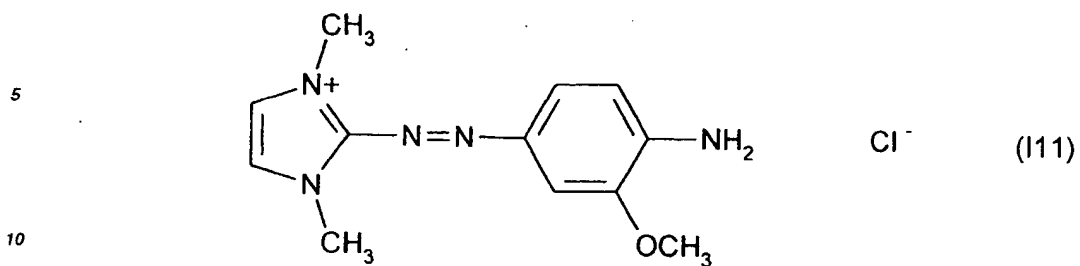
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que les colorants directs cationiques de formule (I)
 sont choisis parmi les composés répondant aux structures (I1) à (I54) suivantes :

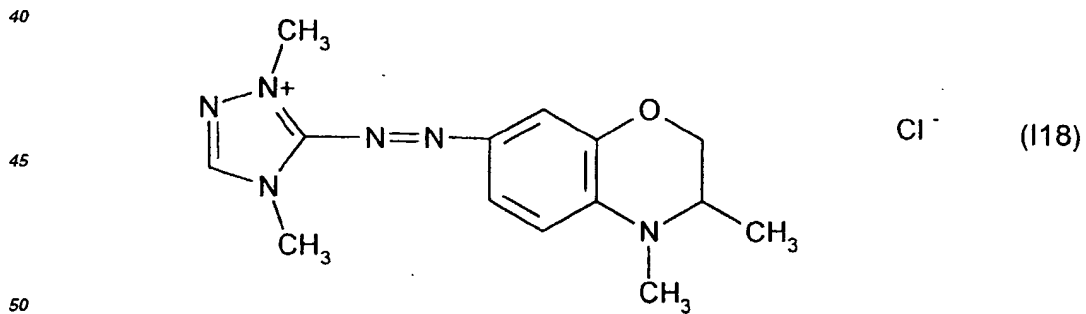
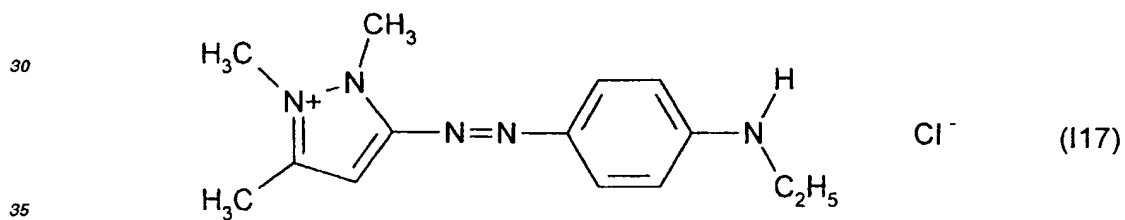
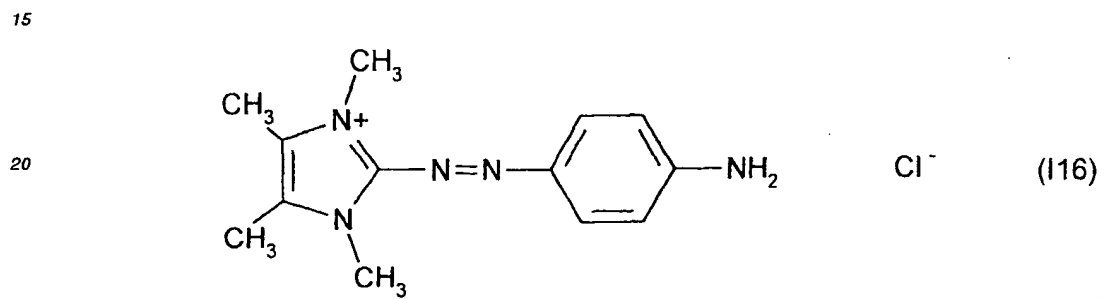
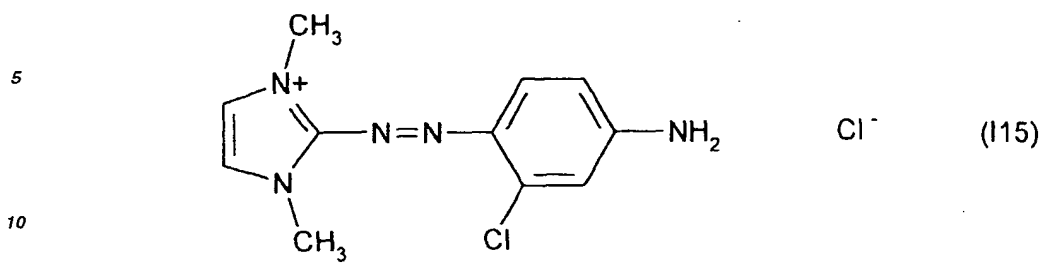




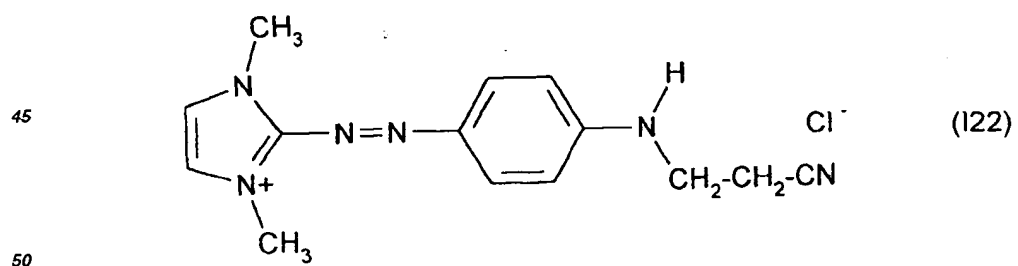
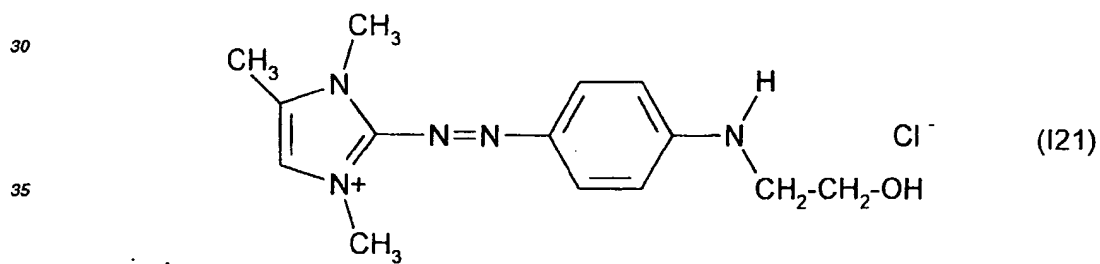
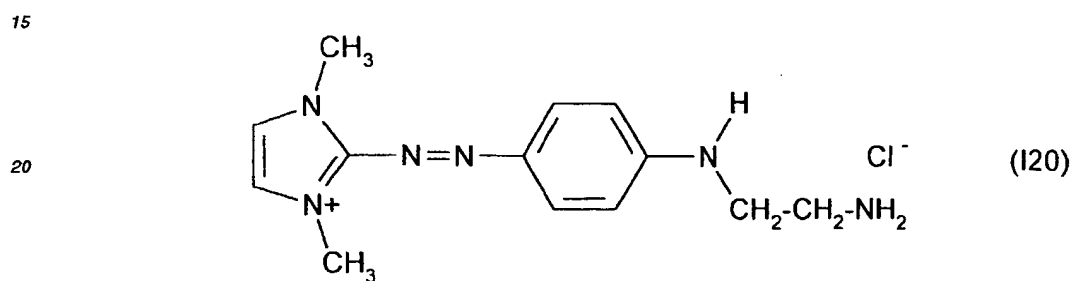
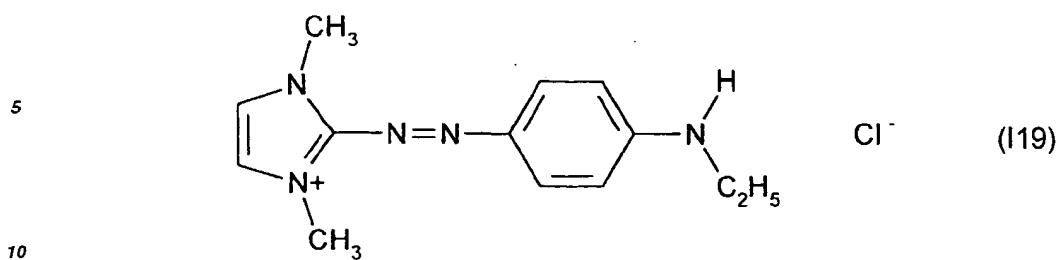
55

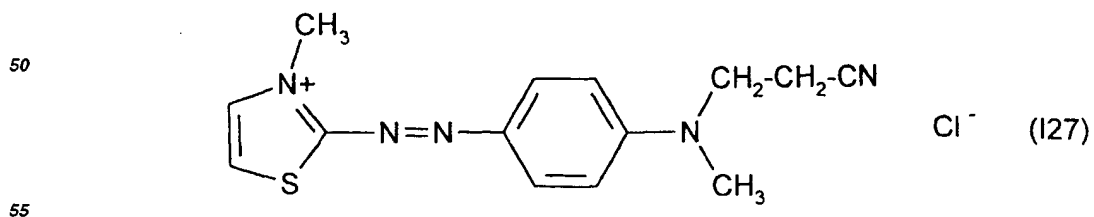
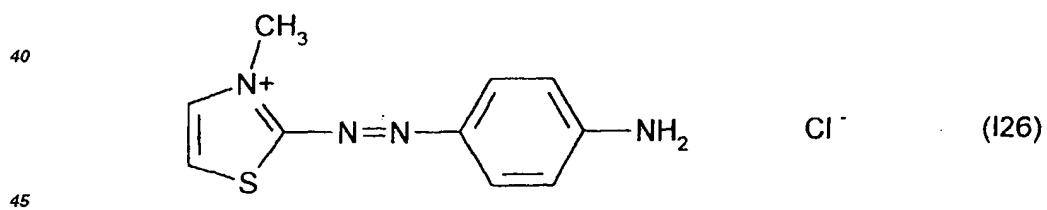
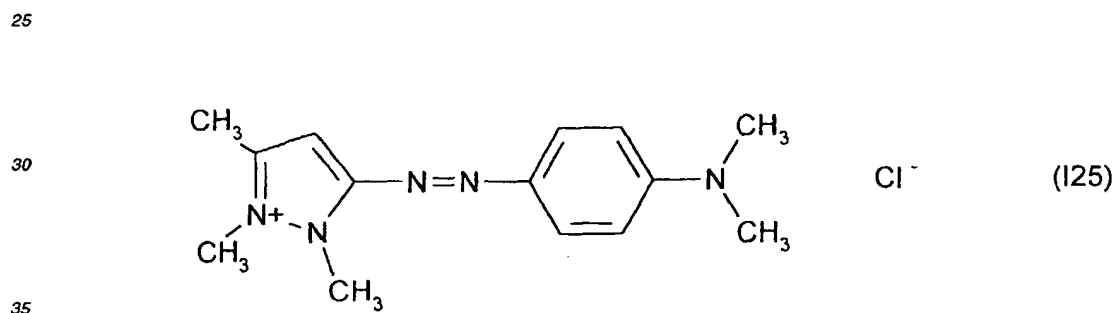
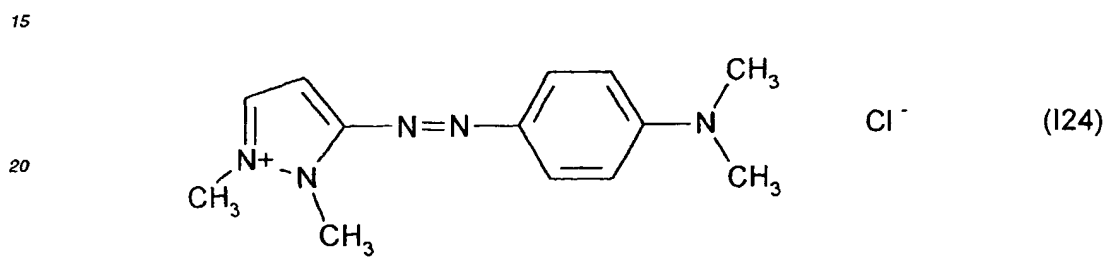
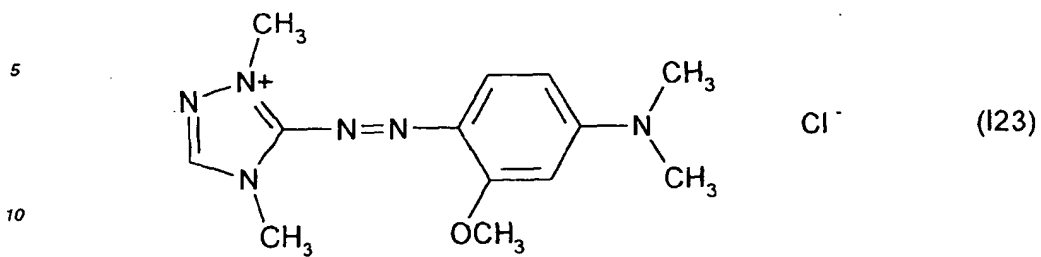


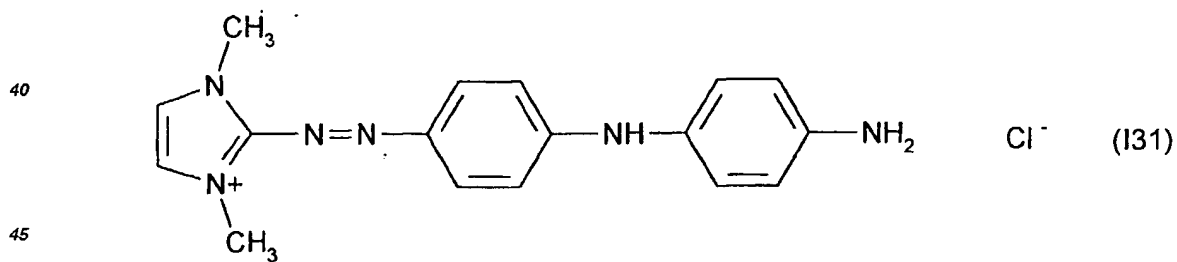
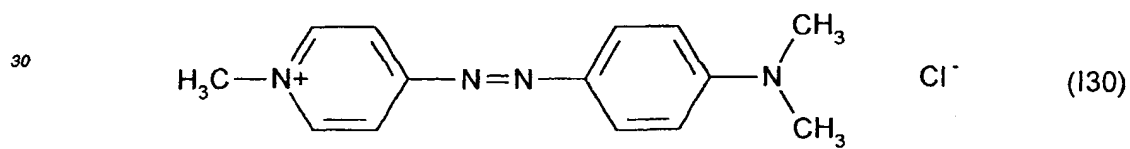
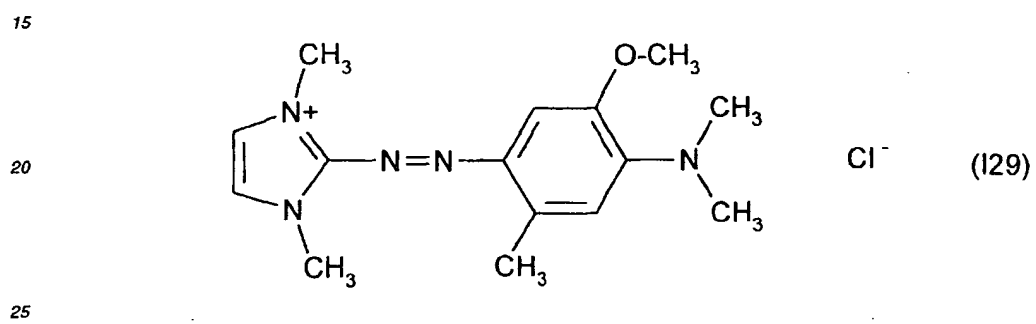
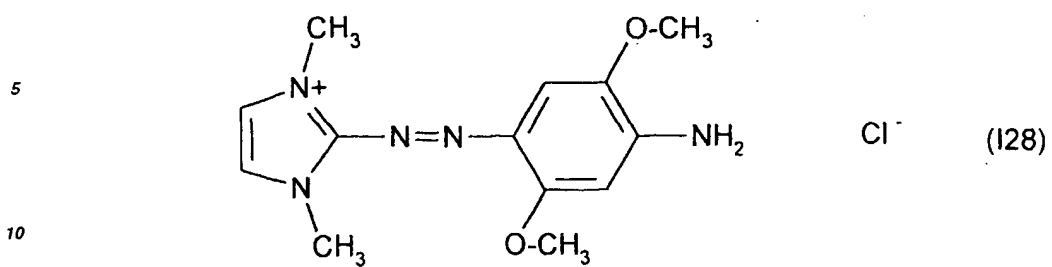


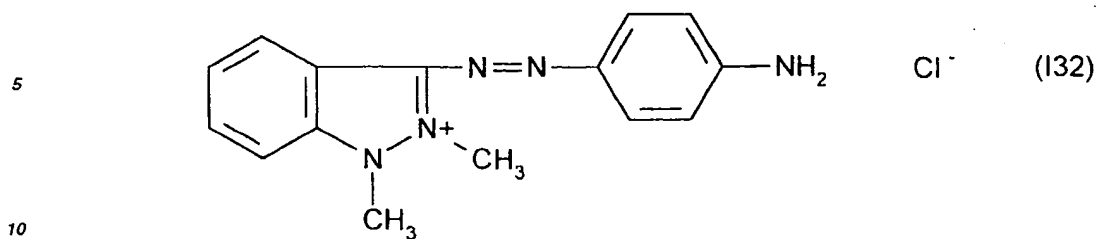


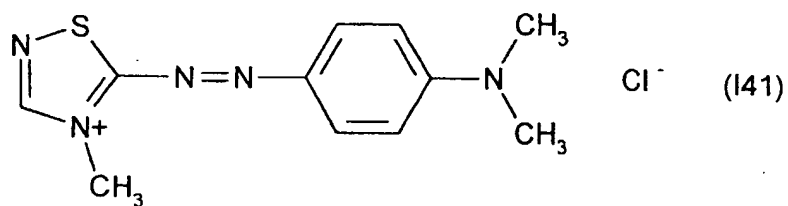
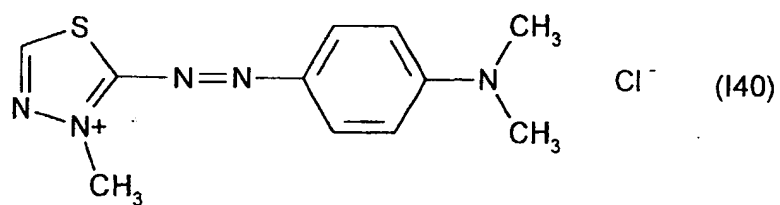
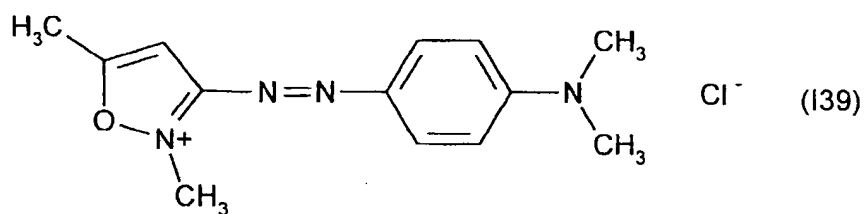
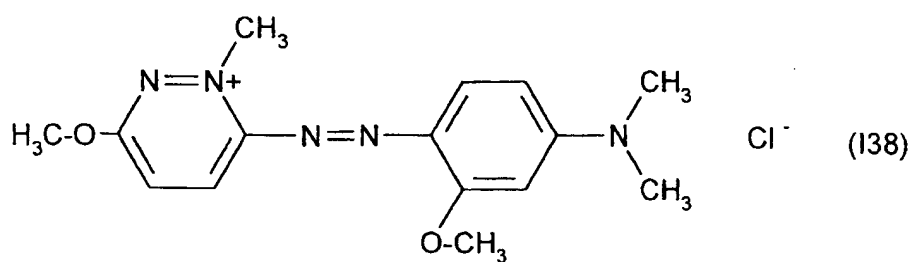
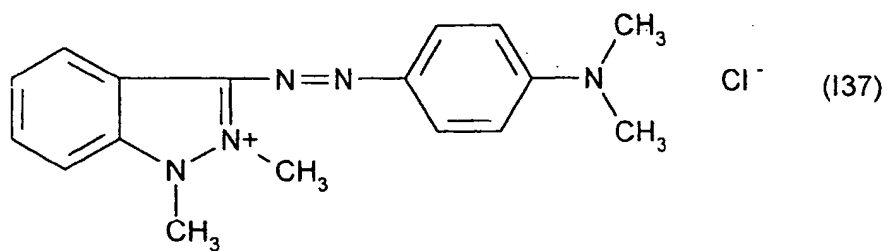
55

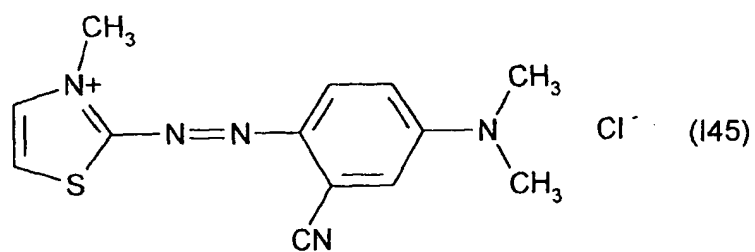
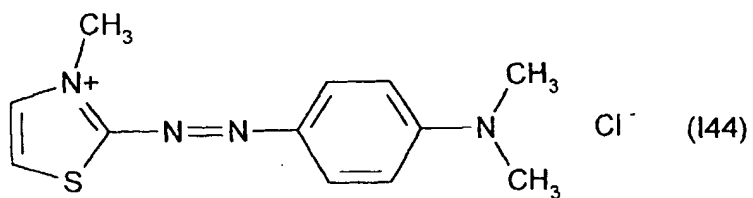
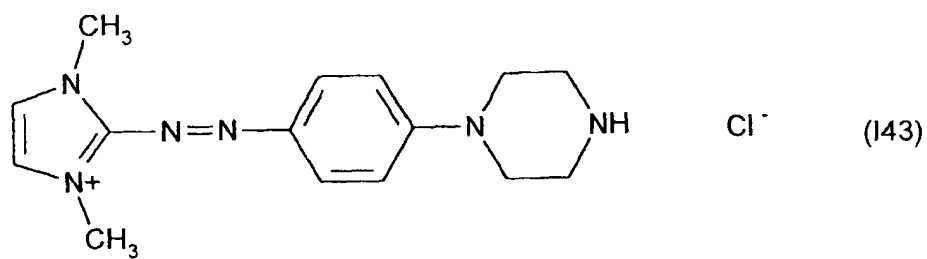
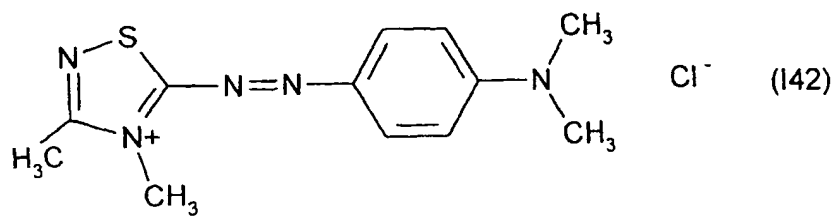


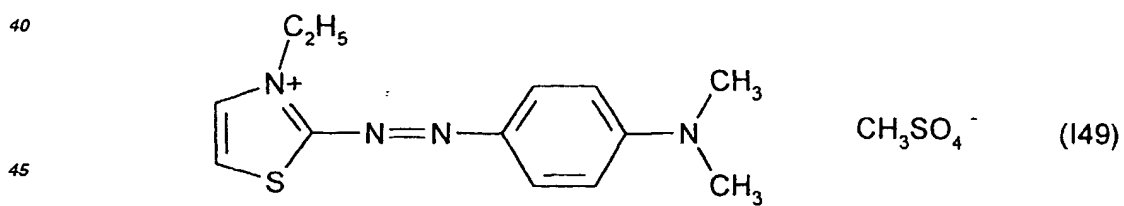
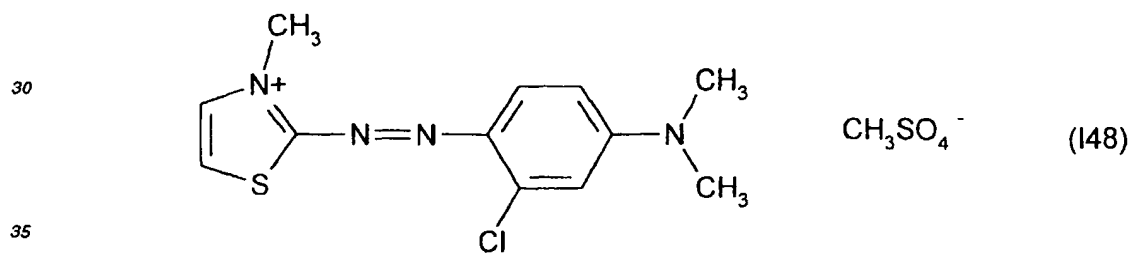
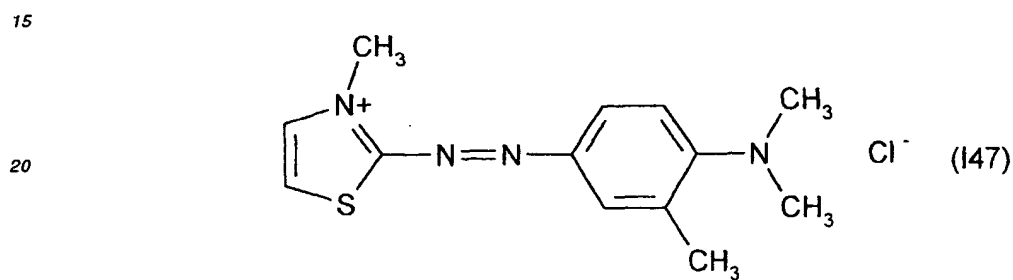
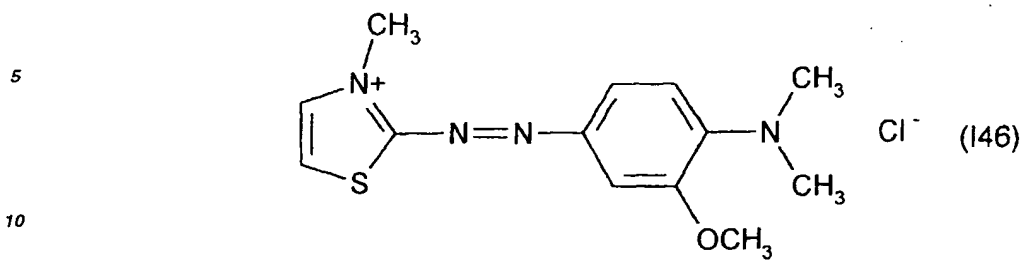












50

55

5

10

15

20

25

30

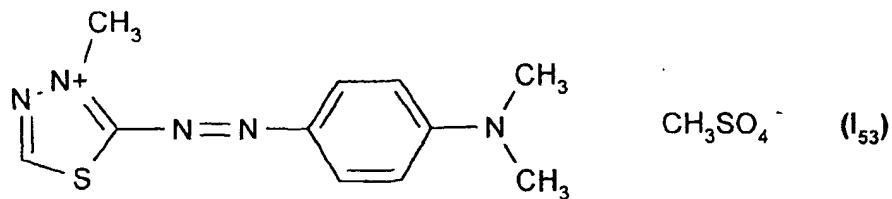
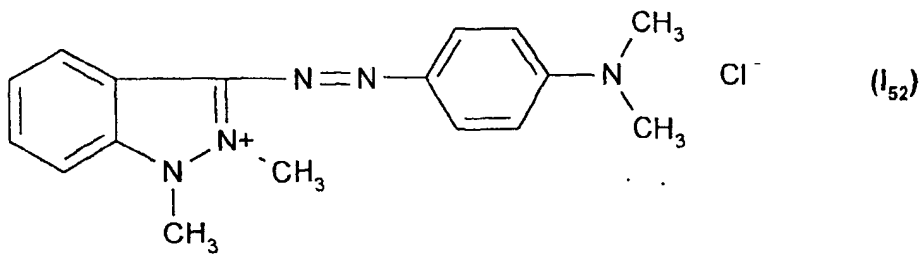
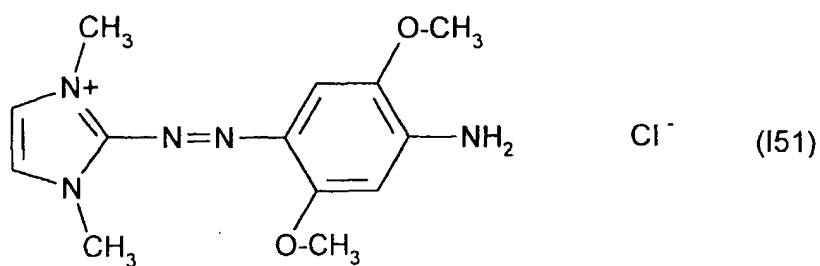
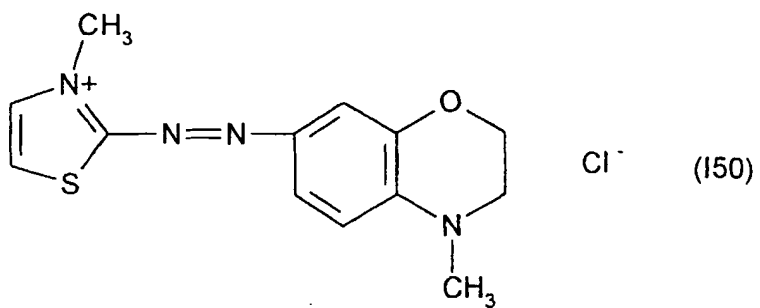
35

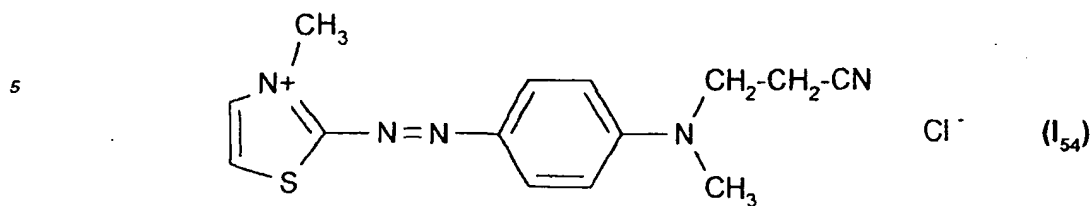
40

45

50

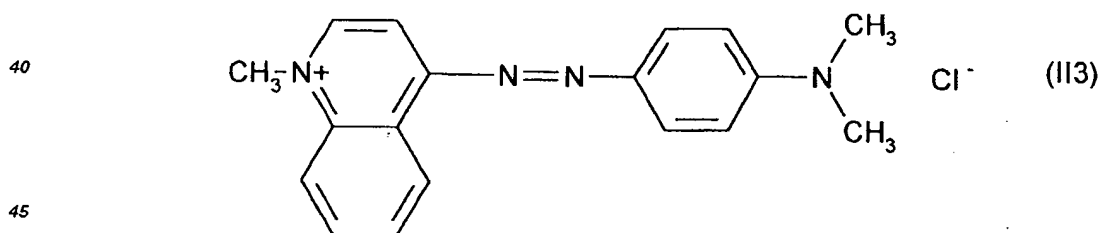
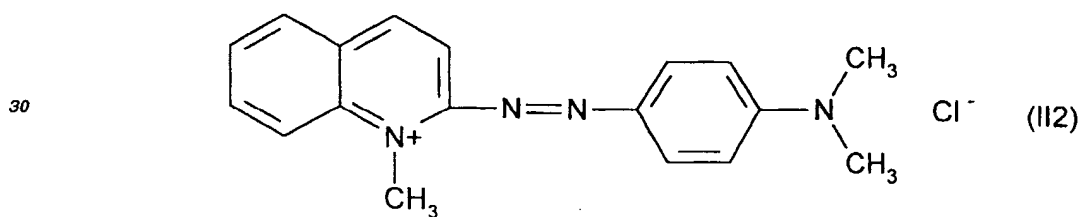
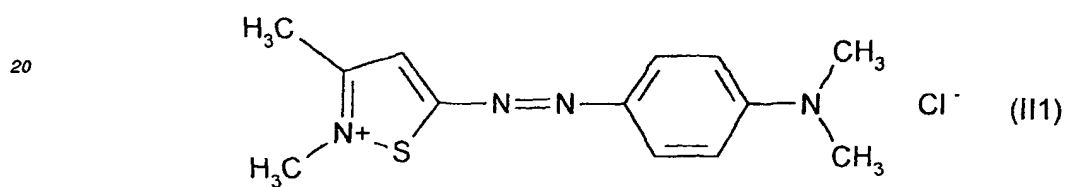
55





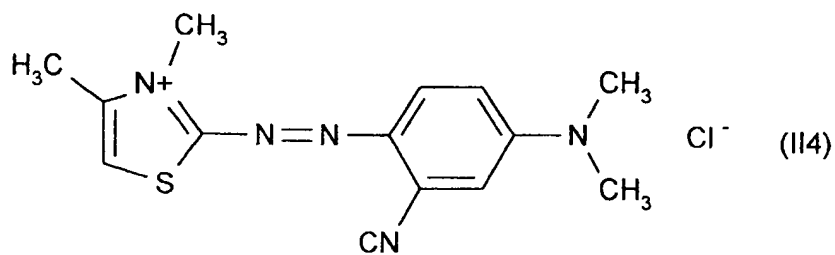
3. Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que les colorants directs cationiques répondent aux structures (I1), (I2), (I14), et (I31).

15 4. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que les colorants directs cationiques de formule (I1) sont choisis parmi les composés répondant aux structures (II1) à (II9) suivantes :



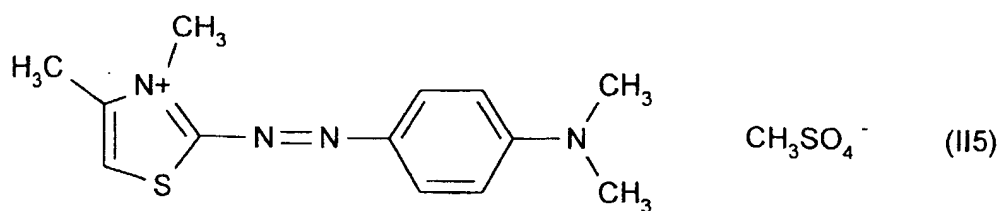
5

10



15

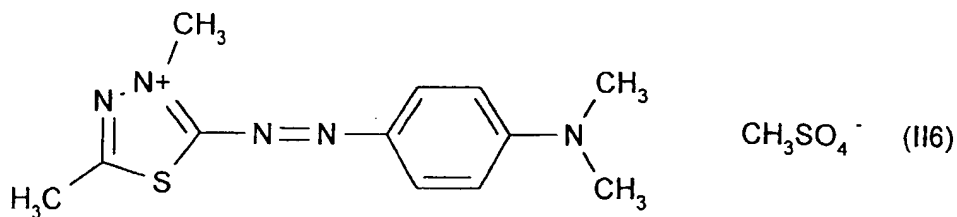
20



25

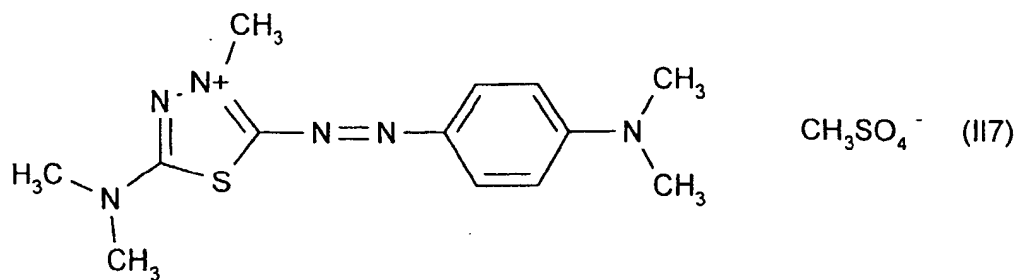
30

35



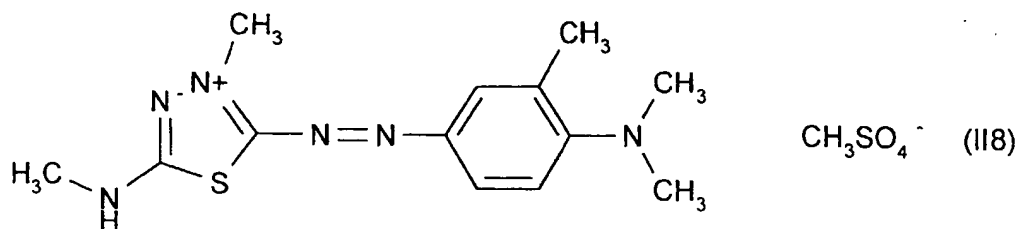
40

45

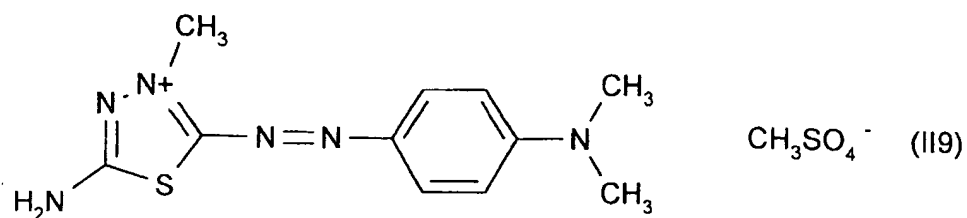


50

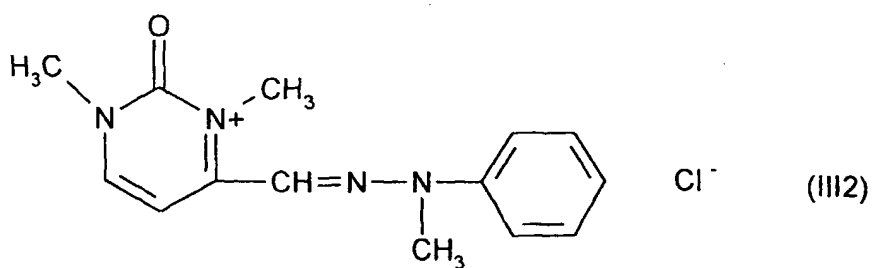
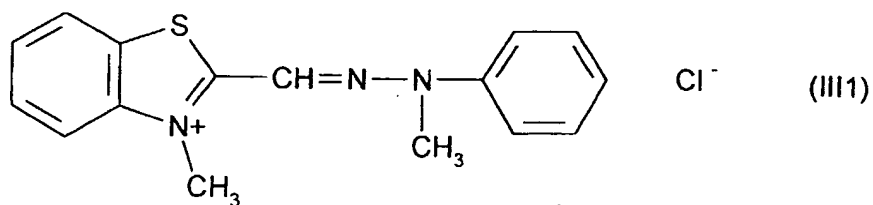
55



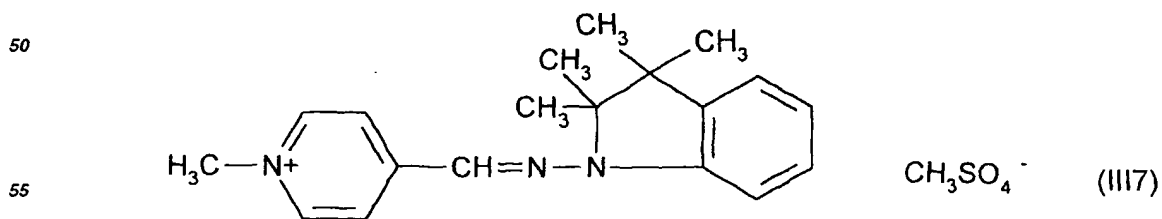
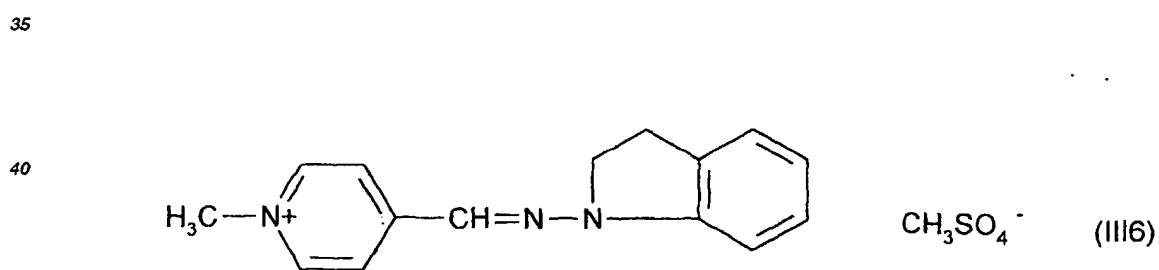
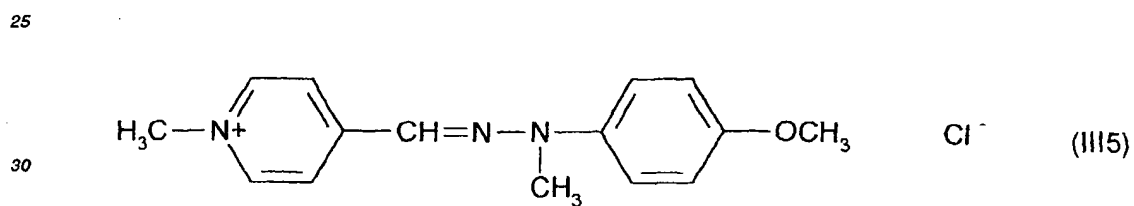
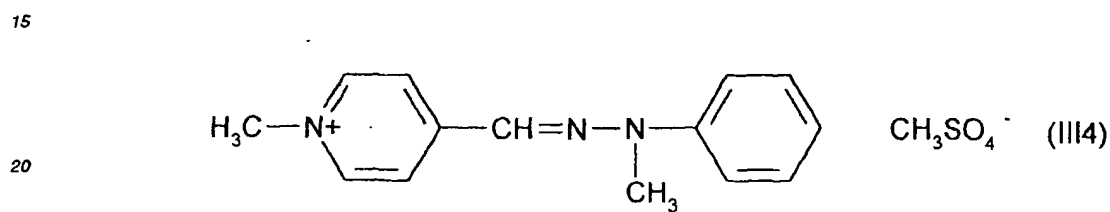
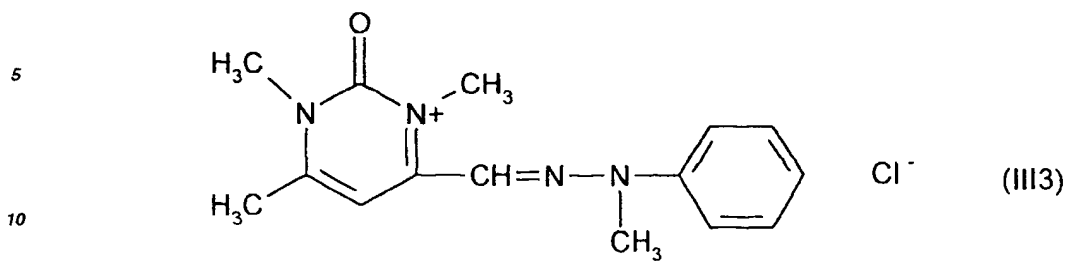
et



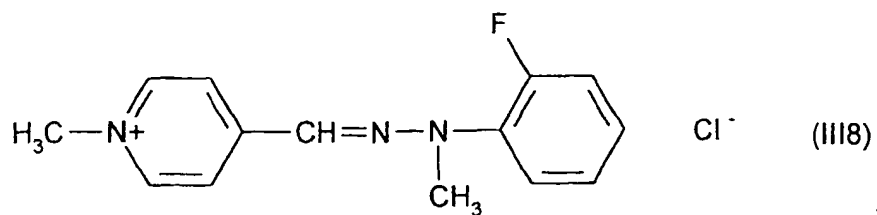
- 25
5. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que les colorants directs cationiques de formule (III) sont choisis parmi les composés répondant aux structures (III1) à (III18) suivantes :



55

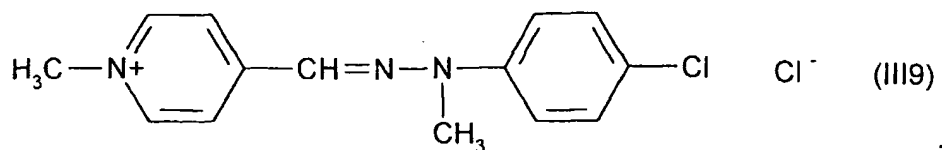


5



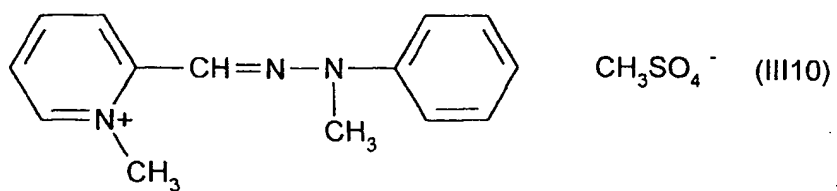
10

15



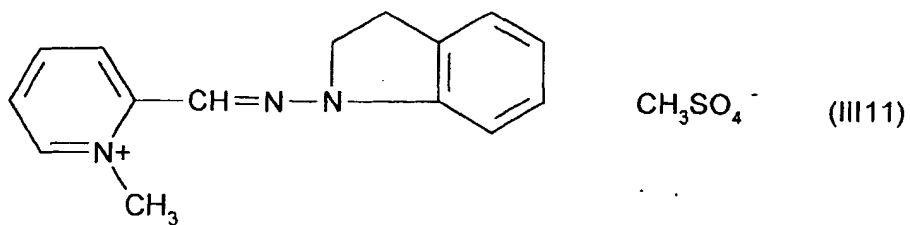
20

25



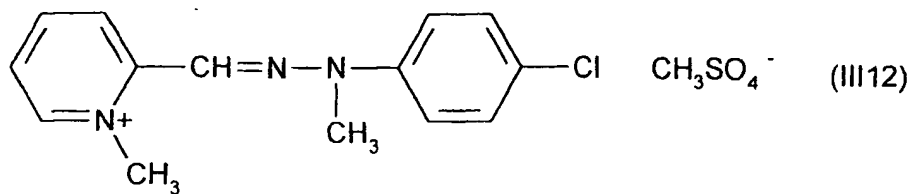
30

35



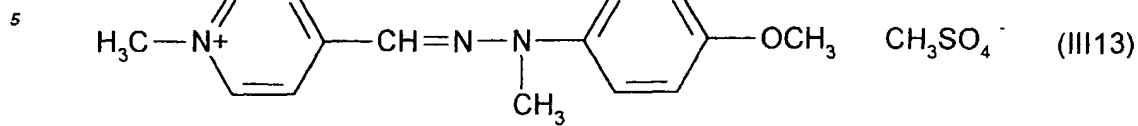
40

45

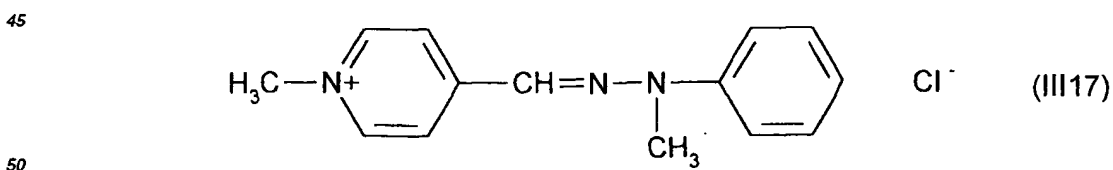
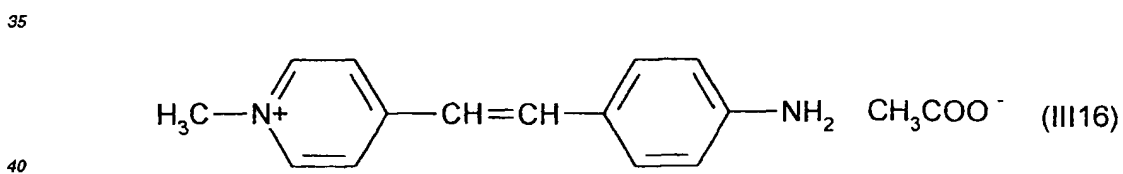
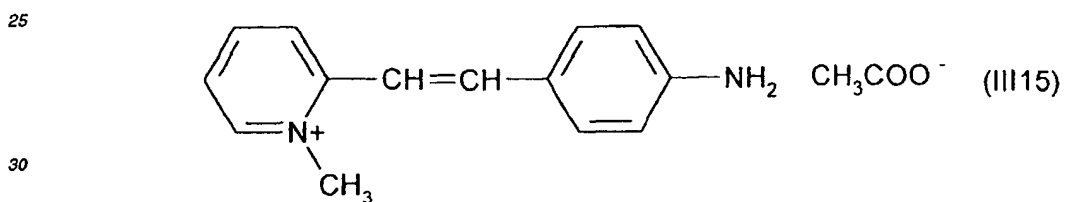
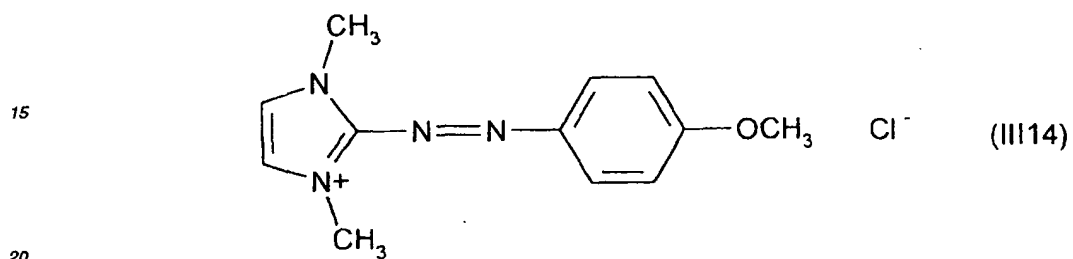


50

55

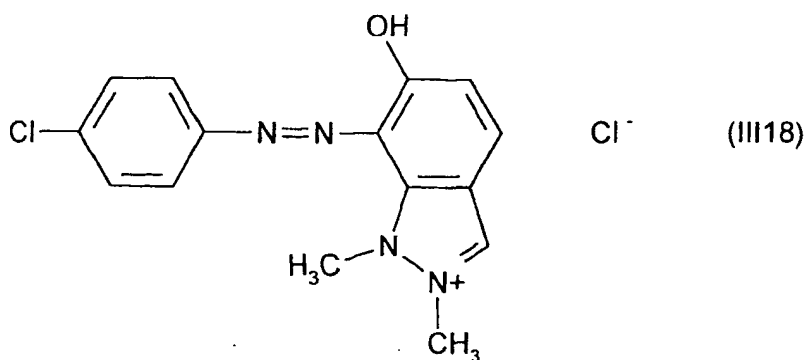


10



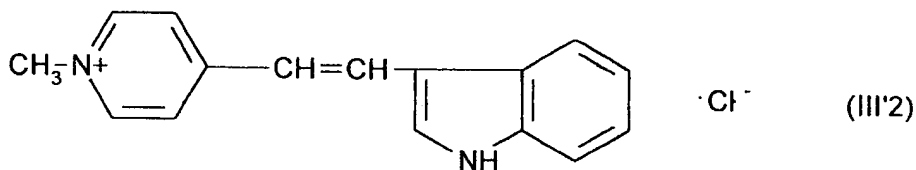
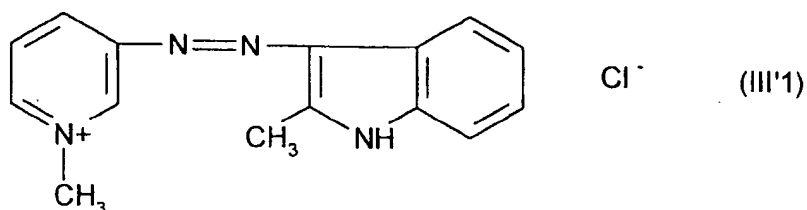
et

55

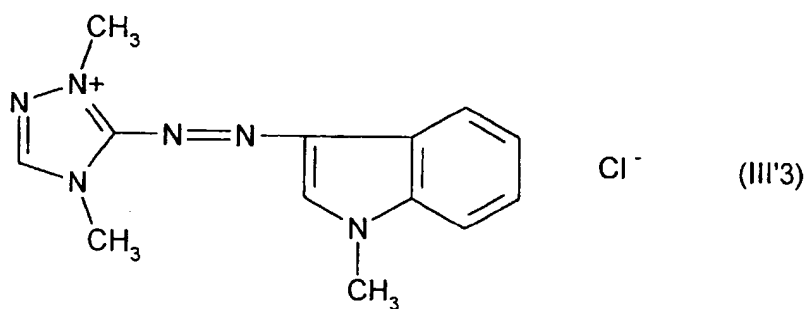


6. Composition selon la revendication 5, caractérisée par le fait que les colorants directs cationiques de formule (III) sont choisis parmi les composés répondant aux structures (III'4), (III'5) et (III'13).

7. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que les colorants directs cationiques de formule (III') sont choisis parmi les composés répondant aux structures (III'1) à (III'3) suivantes :



et



8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les colorants directs cationiques de formules (I), (II), (III) ou (III') représentent de 0,001 à 10 % en poids du poids total de la

composition.

- 5 9. Composition selon la revendication 8, caractérisée par le fait que le ou les colorants directs cationiques de formules (I), (II), (III) ou (III') représentent de 0,005 à 5 % en poids du poids total de la composition.
- 10 10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le polyol et/ou l'éther aliphatique en C₁-C₈ de polyol en C₃-C₉ et/ou l'éther aromatique en C₆-C₈ de polyol en C₂-C₉ représentent de 0,1 à 40% en poids du poids total de la composition.
- 10 11. Composition selon la revendication 10, caractérisée par le fait que le polyol et/ou l'éther aliphatique en C₁-C₈ de polyol en C₃-C₉ et/ou l'éther aromatique en C₆-C₈ de polyol en C₂-C₉ représentent de 0,5 à 20% en poids du poids total de la composition.
- 15 12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre des colorants directs additionnels.
- 20 13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le milieu approprié pour les fibres kératiniques (ou support) est constitué par un mélange d'eau et d'au moins un solvant choisi parmi les polyols et/ou les éthers de polyols définis dans la revendication 1.
- 25 14. Composition selon la revendication 13, caractérisée par le fait que le milieu comprend en outre au moins un solvant organique.
- 15 15. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle présente un pH compris entre 2 et 11, et de préférence entre 5 et 10.
- 30 16. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle est destinée à la teinture directe éclaircissante et qu'elle renferme au moins un agent oxydant.
- 35 17. Procédé de teinture directe des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait que qu'on applique sur les fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 15, pendant un temps suffisant pour développer la coloration désirée, après quoi on rince, on lave éventuellement au shampoing, on rince à nouveau et on sèche.
- 40 18. Procédé de teinture directe des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait que qu'on applique sur les fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 15, pendant un temps suffisant pour développer la coloration désirée, sans rinçage final.
- 45 19. Procédé de teinture directe des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait qu'il comporte une étape préliminaire consistant à stocker sous forme séparée, d'une part, une composition (A) comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant direct cationique tel que défini dans les revendications précédentes et, d'autre part, une composition (B) renfermant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant différant des oxydases et/ou des oxydoréductases, puis à procéder à leur mélange au moment de l'emploi avant d'appliquer ce mélange sur les fibres kératiniques, la composition (A) ou la composition (B) contenant au moins le polyol et/ ou l'éther de polyol tel que défini dans la revendication 1.
- 50 20. Dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture à plusieurs compartiments, caractérisé par le fait qu'un premier compartiment renferme la composition (A) telle que définie à la revendication 19 et un second compartiment renferme la composition (B) telle que définie à la revendication 19.

55

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 962 219 A3

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(88) Date de publication A3:
08.03.2000 Bulletin 2000/10

(51) Int Cl.7: **A61K 7/13**

(43) Date de publication A2:
08.12.1999 Bulletin 1999/49

(21) Numéro de dépôt: **99401099.9**

(22) Date de dépôt: **05.05.1999**

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Etats d'extension désignés:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorité: **28.05.1998 FR 9806751**

(71) Demandeur: **L'OREAL
75008 Paris (FR)**

(72) Inventeur: **Rondeau, Christine
78500 Sartrouville (FR)**

(74) Mandataire: **Miszputen, Laurent
L'Oreal,
DPI,
6 rue Sincholle
92585 Clichy Cédex (FR)**

(54) **Compositon de teinture directe pour fibres kératiniques avec un colorant direct cationique et un polyol et/ou un éther de polyol**

(57) L'invention concerne une composition de teinture directe pour fibres kératiniques, en particulier pour fibres kératiniques humaines telles que les cheveux comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture exempt d'oxydases ou d'oxydoréductases, au moins un

colorant direct cationique de formule donnée, et qui est caractérisée par le fait qu'elle contient en outre au moins un polyol et/ou un éther de polyol particulier.

L'invention concerne également les procédés et dispositifs de teinture la mettant en oeuvre.

EP 0 962 219 A3



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 99 40 1099

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
X	US 3 985 499 A (G. LANG ET AL.) 12 octobre 1976 (1976-10-12) * revendications 1-14; exemple N *	1-20	A61K7/13
X	FR 2 282 860 A (L'OREAL) 26 mars 1976 (1976-03-26) * revendication 1; exemple XXIV *	1	
A	DE 38 29 870 A (HENKEL KGAA) 13 avril 1989 (1989-04-13) * exemples 2-5 *	1	
P,X	EP 0 850 636 A (L'OREAL) 1 juillet 1998 (1998-07-01) * le document en entier *	1	
P,X	EP 0 850 637 A (L'OREAL) 1 juillet 1998 (1998-07-01) * le document en entier *	1	
P,X	EP 0 850 638 A (L'OREAL) 1 juillet 1998 (1998-07-01) * le document en entier *	1	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
			A61K
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 17 janvier 2000	Examineur Glikman, J-F
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : antériorité technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>			

EPO FORM 1503 03.92 (P0402)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 99 40 1099

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

17-01-2000

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 3985499 A	12-10-1976	LU 70835 A	19-08-1976
		BE 784359 A	04-12-1972
		CA 1021324 A	22-11-1977
		CA 1020463 A	08-11-1977
		CH 560539 A	15-04-1975
		DE 2227214 A	14-12-1972
		FR 2140205 A	12-01-1973
		GB 1360562 A	17-07-1974
		IT 982408 B	21-10-1974
		LU 63287 A	22-01-1973
		US 3869454 A	04-03-1975
		US 4151162 A	24-04-1979
		LU 64565 A	16-07-1973
		BE 832887 A	01-03-1976
		CA 1051875 A	03-04-1979
		CH 581997 A	30-11-1976
		DE 2538363 A	13-05-1976
		FR 2282860 A	26-03-1976
		GB 1491930 A	16-11-1977
		IT 1050599 B	20-03-1981
FR 2282860 A	26-03-1976	LU 70835 A	19-08-1976
		BE 832887 A	01-03-1976
		CA 1051875 A	03-04-1979
		CH 581997 A	30-11-1976
		DE 2538363 A	13-05-1976
		GB 1491930 A	16-11-1977
		IT 1050599 B	20-03-1981
		US 3985499 A	12-10-1976
US 4151162 A	24-04-1979	US 4151162 A	24-04-1979
DE 3829870 A	13-04-1989	AUCUN	
EP 850636 A	01-07-1998	FR 2757385 A	26-06-1998
		AT 179592 T	15-05-1999
		AU 694398 B	16-07-1998
		AU 4762997 A	25-06-1998
		BR 9706295 A	04-05-1999
		CA 2223726 A	23-06-1998
		CZ 9704077 A	15-07-1998
		DE 69700210 D	10-06-1999
		DE 69700210 T	09-09-1999
		ES 2134055 T	16-09-1999
		HU 9702512 A	28-01-1999
		JP 2968243 B	25-10-1999
		JP 10182378 A	07-07-1998

EPO FORM P-460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 99 40 1099

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

17-01-2000

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 850636 A		PL 323987 A	06-07-1998
		US 5919273 A	06-07-1999
EP 850637 A	01-07-1998	FR 2757384 A	26-06-1998
		AT 180664 T	15-06-1999
		AU 705812 B	03-06-1999
		AU 4763297 A	25-06-1998
		BR 9706327 A	04-05-1999
		CA 2222851 A	23-06-1998
		CN 1192356 A	09-09-1998
		CZ 9704079 A	15-07-1998
		DE 69700252 D	08-07-1999
		DE 69700252 T	23-09-1999
		ES 2134672 T	01-10-1999
		HU 9702528 A	28-01-1999
		JP 2954121 B	27-09-1999
		JP 10218746 A	18-08-1998
		PL 323984 A	06-07-1998
		US 5993490 A	30-11-1999
EP 850638 A	01-07-1998	FR 2757388 A	26-06-1998
		AT 183917 T	15-09-1999
		AU 693751 A	02-07-1998
		BR 9706323 A	04-05-1999
		CA 2222852 A	23-06-1998
		CZ 9704076 A	15-07-1998
		DE 69700467 D	07-10-1999
		DE 69700467 T	16-12-1999
		HU 9702527 A	28-01-1999
		JP 2974645 B	10-11-1999
		JP 10182379 A	07-07-1998
		PL 323986 A	06-07-1998

EPO FORM P0460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No. 12/82